

SÉRIE A N° 1251.

N° D'ORDRE : 2120.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Antoine de CUGNAC

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES GLUCIDES DES
GRAMINÉES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **2 JUIN** 1930, devant la Commission d'examen

MM. M. MOLLIARD... *Président.*

E. RABAUD..... }
A. DEREIMS..... } *Assesseurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A N° 1251.

N° D'ORDRE : 2120.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A. LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Antoine de CUGNAC

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES GLUCIDES DES
GRAMINÉES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1930, devant la Commission d'examen

MM. M. MOLLIARD... *Président.*

E. RABAUD..... }
A. DEREIMS..... } *Assesseurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *professeur*, Physique du globe.
Doyens honoraires... P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires.
 A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.
 E. HÉROUARD.



Émile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 G. KÖNIGS Mécanique physique et expérimentale.
 E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
 P. JANET Électrotechnique générale.
 F. WALLERANT Minéralogie.
 P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
 Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
 M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 G. URBAIN Chimie générale.
 Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
 L. MARCHIS Aviation.
 Jean PERRIN Chimie physique.
 Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 H. ABRAHAM Physique.
 M. MOLLIARD Physiologie végétale.
 E. CARTAN Géométrie supérieure.
 L. LAPICQUE Physiologie générale.
 E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs A. COTTON Physique générale.
 J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY Physique.
 Charles PÉREZ Zoologie.
 Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
 R. LESPIEAU Théories chimiques.
 E. RABAUD Biologie expérimentale.
 P. PORTIER Physiologie comparée.
 É. BLAISE Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD Botanique.
 Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
 P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSCQ Biologie maritime.
 G. JULIA Mathématiques générales.
 A. MAILHE Étude des combustibles.
 L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
 Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
 Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB Géologie.
 P. PASCAL Chimie minérale.
 Léon BRILLOUIN Théorie physiques.
 V. AUGER Chimie appliquée.
 E. ESCLANGON Astronomie.

E. PÉCHARD.....	Chimie (Enseign ^t P. C. N.).	L. JOLEAUD	Paléontologie.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
A. GUILLET	Physique.	A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).
G. MAUGUIN	Minéralogie.	F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM...	Botanique.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	L. DUNOYER	Optique appliquée.
A. DEREIMS	Géologie.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Calcul différentiel et intég.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BÉNARD	Physique (P. C. N.).	M. FRÉCHET.....	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. DARMOIS	Physique.		
G. BRUHAT	Physique.		
H. MOUTON	Chimie physique.		

Secrétaire..... A. PACAUD.

RECHERCHES SUR LES GLUCIDES DES GRAMINÉES

Par ANTOINE DE CUGNAC

INTRODUCTION

Le plus important des glucides des Graminées, celui auquel on songe tout d'abord, est sans contredit l'amidon, qui constitue la réserve principale de l'albumen des grains chez toutes les espèces et se montre particulièrement abondant chez les Céréales.

Mais, aussitôt après, il faut penser au saccharose, dont le premier et le plus grand producteur mondial, la Canne à sucre, est aussi un représentant de la même famille.

Quels sont les autres glucides qui accompagnent, qui précèdent ou qui suivent, dans l'économie de la plante, ces deux principes immédiats, communs à toutes les Graminées? Sont-ils les mêmes chez toutes les espèces? Quelles sont les grandes lignes de leur distribution et de leurs variations au cours de l'évolution végétative? La présence ou l'absence de certains d'entre eux permet-elle de distinguer des « types chimiques » déterminés, différant par l'ensemble de leur physiologie?

Autant de problèmes sur lesquels on ne possède jusqu'ici que des données fragmentaires et dont la solution serait cependant d'un haut intérêt, aussi bien pour la science pure que pour l'agriculture ou l'industrie (1), qui utilisent si largement les produits des Graminées.

(1) Qu'il me suffise de signaler, par exemple, l'intérêt qu'il y aurait à trouver, dans les mauvaises herbes les plus communes (Chiendent, Avoine à chapelets, etc.), des sources abondantes de fructose, dont les précieuses qualités (pouvoir édulcorant élevé [123], innocuité pour les diabétiques) sont encore trop peu exploitées, et le parti que l'agronomie pourrait tirer d'une connais-

Les investigations sur ce sujet n'en étaient encore, il y a quelques années, qu'à un stade assez peu avancé, même en ce qui concerne les Céréales les plus cultivées, telles que le Blé, le Seigle, l'Orge, l'Avoine. On y dosait, par exemple, en tant que dextrosides (dextrines) (1), des produits saccharifiables, qui n'étaient autres, en réalité, que des lévulosides (lévulosanes); et il a fallu la publication des recherches de H. BELVAL [5] (1924) pour établir définitivement l'absence complète des dextrosides dans toutes les Céréales et faire ressortir, par contre, l'importance des polyoses lévogyres, jusque-là négligés, chez un grand nombre de ces plantes.

Ces constatations admises pour les Céréales, pouvait-on les étendre aux autres Graminées? En particulier, les espèces à lévulosides se montreraient-elles fréquentes dans l'ensemble de la famille, comme les plantes à inuline chez les Composées? Ces lévulosides eux-mêmes seraient-ils toujours identiques entre eux, quelle que soit leur provenance, ou au contraire différents suivant les espèces d'où on les extrait?

Telles sont les principales questions auxquelles j'ai essayé d'apporter, par l'étude de diverses Graminées facilement accessibles, non pas, sans doute, une réponse définitive, mais un certain nombre de résultats, qui m'ont paru susceptibles d'ajouter quelques données à nos connaissances sur cette importante famille végétale.

Le plan de ce travail découle immédiatement de leur énoncé.

Après des indications rapides sur l'historique des recherches antérieures et sur la technique suivie dans les analyses, j'étudierai :

Dans le *premier chapitre*, la répartition des Graminées

sance plus précise de la nature et de la distribution des glucides dans la tige des Graminées fourragères, pour régler l'époque de la fauchaison et l'utilisation rationnelle des produits de la prairie.

(1) D'après les nouvelles « Règles de la Nomenclature des produits biologiques » (Cf. M. BRIDEL [20]), toutes les terminaisons en *ine*, *ane*, etc., s'appliquant à des glucides doivent disparaître et être remplacées par *ose* ou *oside*, suivant qu'il s'agit de glucides simples ou complexes : *dextrine* doit donc faire place à *dextroside*, et *lévulosane* à *lévuloside*. C'est ainsi que j'écirai dans tout le cours de ce travail.

en groupes basés sur la nature de leurs glucides (1);

Dans le *deuxième chapitre*, la distribution des divers éléments du contingent glucidique suivant les organes ou les stades végétatifs;

Dans le *troisième chapitre*, les propriétés et les caractères différentiels de quelques lévulosides extraits de diverses espèces sauvages ou fourragères.

Je tiens à adresser à M. le professeur M. MOLLIARD, doyen honoraire de la Faculté, qui me fait aujourd'hui l'honneur d'accepter de présider la soutenance de cette thèse, après avoir suivi avec la plus grande bienveillance les progrès de mon travail, l'expression de ma sincère gratitude.

Je n'aurais garde d'oublier la reconnaissance que je dois à M. l'abbé H. COLIN, professeur à l'Institut Catholique, qui a bien voulu m'admettre dans son laboratoire et me guider, dans tout le cours de mes recherches, de ses conseils éclairés et vigilants. Qu'il me permette d'y associer son collaborateur, M. l'abbé H. BELVAL, qui m'a montré la voie par ses études sur les Céréales et initié à la pratique des analyses.

Je remercie M. le professeur M. BRIDEL de m'avoir accordé toutes facilités, en même temps que de précieux conseils, pour la réalisation d'une partie de mon travail dans son laboratoire du Muséum.

Je garderai une reconnaissance toute particulière à M. le professeur J. COSTANTIN, pour la sympathie avec laquelle il a bien voulu s'intéresser à mes recherches et m'ouvrir l'accès des *Annales* pour la publication de ce mémoire.

Je conserve aussi une sincère gratitude aux administrateurs de la Fondation COMMERCEY, pour l'intérêt qu'ils m'ont témoigné en m'accordant une bourse de doctorat.

Je veux enfin remercier les directeurs et conservateurs des collections dans lesquelles il m'a été permis de puiser : pour

(1) Dans tout ce qui va suivre, comme d'ailleurs dans les travaux de la plupart des auteurs concernant le contingent glucidique des plantes, on n'entendra par les termes généraux de *glucides*, *contingent glucidique*, etc., que les glucides uniquement formés d'*hexoses*, ou transformables par hydrolyse en hexoses seulement (c'est ce qu'on peut appeler les *holohexosides*); tous les autres glucides (pentoses ou pentosides, hétérosides, etc.), ne devant être désignés, s'il y a lieu de les mentionner, que par leurs noms respectifs.

celles de la Maison VILMORIN, à Verrières-le-Buisson, M. JACQUES DE VILMORIN, et M. MEUNISSIER, qui ont bien voulu entreprendre, en outre, des séries de cultures sur mes indications; M. VERCHÈRE, pour les Graminées fourragères de l'École nationale d'Agriculture de Grignon; etc...

A tous ceux et à toutes celles dont le concours m'a été précieux pour réunir le matériel nécessaire à mes analyses, et pour mener à bien les présentes recherches, j'exprimerai en terminant ma sincère reconnaissance.

HISTORIQUE

Contrairement aux Céréales et à la Canne à sucre, les Graminées sauvages ou fourragères n'ont fait, jusqu'ici, l'objet que de très peu de recherches en ce qui concerne leur contingent glucidique.

Il m'est donc nécessaire d'exposer d'abord les grandes lignes de ce qu'on sait sur les premières, avant d'indiquer les résultats obtenus pour les secondes.

Dans la Canne à sucre, dont l'étude de la richesse en saccharose et de ses variations a été, comme de juste, une des premières préoccupations des savants qui ont élaboré les méthodes de dosage des sucres (1), le contingent glucidique est d'une grande simplicité.

Son élément dominant, dans tous les organes végétatifs, est le sucre cristallisable. Celui-ci est accompagné partout (2) des deux hexoses qui entrent dans sa constitution : glucose et fructose, en proportions variables, et en quantités le plus souvent minimales. Le maximum de concentration du saccharose se trouve dans la tige, d'abord vers sa base, puis, lorsqu'elle est « mûre » (3), presque sans variation de la base au sommet. Le sucre cristallisable atteint alors des taux très élevés (jusqu'à 20 et 25 p. 100 du poids de substance fraîche), correspondant au minimum de réducteur (de 0,10 à 0,20 p. 100).

(1) Voir, par exemple, les analyses de la précieuse Graminée par PÉLIGOT, PAYEN et PERSOZ, DUPREY, POPP, BONAME, etc., et les travaux plus récents énumérés dans WEHMER [122], ou dans les ouvrages spécialement consacrés à la Canne à sucre, comme ceux de DEERR [52], PRINSEN-GEERLIGS [96], DE SORNAY [112], etc.

(2) Cf. PRINSEN-GEERLIGS [95].

(3) La Canne à sucre présente, en effet, un phénomène très particulier de « maturation » des tiges, qui se produit environ trois mois après l'apparition des panaches floraux et correspond à un enrichissement très notable des chaumes en saccharose, accompagné d'une série de modifications rappelant quelque peu la tubérisation.

L'amidon, que les anciens auteurs signalaient chez cette plante dans le limbe des feuilles, ne se montre, en réalité, comme l'a fait voir PRINSEN-GEERLIGS [96], que dans la gaine des feuilles supérieures, et naturellement dans les organes reproducteurs (1) ou dans les grains, lorsqu'ils viennent à se former.

Un certain nombre de Graminées se rapprochent de la Canne à sucre en ce qui concerne la nature de leurs glucides.

Ce sont, pour les Céréales : le Maïs [5, 82a], le Riz [6], le Sorgho [7, 8].

Parmi les Graminées non Céréales, on ne trouve guère à citer, dans la bibliographie, que le Roseau à balais (*Phragmites communis*) [63, 75, 99, 100] et le Bourgou du Niger (*Panicum stagninum*) [92].

En dehors du saccharose, qui y forme toujours l'élément glucidique prédominant, plusieurs de ces plantes peuvent contenir quelque peu d'amidon dans leur appareil végétatif (gainés de la Canne à sucre, tige du Sorgho sucré, normalement, d'après SHERWOOD [110], WILLAMAN et DAVISON [124] ; après castration, d'après HECKEL [65a], etc.).

Mais, dans les limbes foliaires du Maïs et du Sorgho, où MILLER [82] en signale jusqu'à 20 p. 100 du poids de substance sèche, tout paraît indiquer qu'il s'agit, en réalité, de pentosides (pentosanes), dosés sous le nom d'amidon (2). BELVAL [5] n'a d'ailleurs jamais trouvé d'amidon dans les feuilles de Maïs.

Cet ensemble de Graminées, groupées autour de la Canne à sucre, peut donc être caractérisé par la prédominance du saccharose et par l'absence ou la rareté de l'amidon, en dehors des grains.

Un type légèrement différent est présenté par quelques autres espèces, qui accumulent normalement de l'amidon,

(1) Cf. CALVINO [23].

(2) D'une part, en effet, ces résultats numériques concordent avec ceux de VER HULST et de ses collaborateurs [118], sur le dosage de ces glucides dans les mêmes feuilles. D'autre part, l'auteur, n'ayant fait qu'appliquer les méthodes officielles en usage aux États-Unis [2] (saccharification en présence d'acide chlorhydrique à 2 p. 100, à l'ébullition), ne range lui-même qu'avec doute sous le nom d'amidon les produits ainsi dosés.

en plus ou moins grande abondance, dans leurs organes vivaces, dérivés de la tige.

La plus connue à ce point de vue est le Chiendent Pied-de-Poule (*Cynodon Dactylon*), que les auteurs méridionaux appellent souvent, par erreur, *Agropyron repens* (1), et qu'on trouve communément dans les officines (2) sous les noms de gros Chiendent, ou de Chiendent d'Italie, Chiendent bâtard, par lesquels on le différencie du petit Chiendent, ou Chiendent officinal, Chiendent rampant, fourni par les rhizomes du véritable *Agropyrum repens* P. Beauv.

On peut encore citer, comme Graminées à rhizomes amyli-

(1) Cf. par exemple, PLAUCHUD [93], RAVAZ [97], etc.

Pied-de-Poule et Chiendent rampant sont les deux mauvaises herbes caractéristiques, l'une des parties chaudes (extension principale en France : tout le bassin méditerranéen ; ne remonte guère au delà de la Loire que par individus isolés) ; l'autre, des zones plus froides de nos régions (toute la France, mais plus rare dans la région méditerranéenne ; remonte au Nord jusqu'en Norvège). Dans leurs lieux d'élection respectifs, ils envahissent abondamment les cultures, et leurs longs rhizomes traçants se ressemblent assez pour pouvoir être confondus par un œil non averti.

C'est peut-être, d'ailleurs, à cette facile confusion que le Chiendent rampant a dû de figurer dans l'arsenal thérapeutique. Si l'on en croit FLÜCKIGER [62], ce serait, en effet, le *Cynodon Dactylon* que les anciens employaient comme diurétique, sous le nom d'Ἀγρωστis ou d'Ἀγροπυρον. N'en trouvant pas dans les pays nordiques, où le Chiendent rampant infestait les champs, les herboristes auraient été amenés, par la suite, à lui substituer ce dernier, qui capta bientôt à son profit la faveur dont jouissait jusque-là le *Cynodon*. Mais les descripteurs, qui avaient d'abord rattaché au genre *Triticum* le Chiendent rampant, l'en séparèrent ensuite, en lui imposant le nom générique d'*Agropyrum* et donnèrent à une autre mauvaise herbe celui d'*Agrostis*. Il n'est pas étonnant qu'il puisse résulter, de cette série de substitutions et d'analogies, un certain flottement dans la nomenclature locale des deux Chiendents, permettant d'expliquer l'erreur des auteurs méditerranéens.

(2) Une rapide enquête dans quelques officines parisiennes (les deux drogues sont faciles à distinguer par la liqueur iodée, qui bleuit le gros Chiendent, et non le petit) m'a permis, en effet, de constater qu'on paraît livrer à peu près indifféremment au public, sous le nom de Chiendent, les rhizomes séchés de l'une ou l'autre espèce. Le petit semble cependant plus prisé et est seul fourni, généralement, par les bonnes pharmacies, tandis que le Chiendent d'Italie est l'apanage des herboristes.

Il serait curieux de savoir si, dans les pays méditerranéens, patrie du *Cynodon Dactylon*, celui-ci continue, au contraire, à faire prime sur l'*Agropyrum repens*.

Quant aux États-Unis, où les deux herbes sont importées, et le *Cynodon Dactylon* cultivé depuis longtemps sous le nom de *Bermuda grass*, leur Pharmacopée [76, 127] n'a accueilli jusqu'ici que le Chiendent rampant et considère officiellement le Chiendent d'Italie comme un produit frauduleux.

Au contraire, en Allemagne, d'après FLÜCKIGER, on admettrait la substitution, aux deux Chiendents ci-dessus, des rhizomes d'un *Carex* (*C. arenaria* L.), qui serait réputé posséder les mêmes vertus.

fières, la Canne de Provence (*Arundo Donax*), utilisée aussi en pharmacie ; le Sorgho d'Alep (*Sorghum halepense*), récemment étudié en Italie, par PANTANELLI [90] ; la Molinie bleue (*Molinia caerulea*), dont SCHELLENBERG [103], puis SCHULZE et CASTORO [106] ont étudié les variations des réserves figurées (amidon et hémicellulose), mais non les glucides solubles, etc.

Qu'elles élaborent ou non de l'amidon en dehors de leur appareil reproducteur, on voit que toutes ces espèces présentent le caractère commun de ne jamais renfermer d'autres glucides solubles que le saccharose et ses deux hexoses constitutifs.

À côté des Graminées à saccharose, il existe tout un groupe d'autres espèces, dont le contingent glucidique est caractérisé par la présence de glucides solubles lévogyres, hydrolysables, les lévulosides.

Les mieux connues sont les Céréales de nos pays : Blé, Seigle, Orge, Avoine, étudiées récemment avec beaucoup de soin par H. BELVAL [5].

Après avoir montré l'absence complète des dextrosides, qu'on y dosait traditionnellement (1), l'auteur indique la distribution et les variations du contingent glucidique, qu'on peut résumer par le bref aperçu suivant : pas d'amidon dans les limbes foliaires, non plus que de lévulosides ; apparition de ceux-ci dès la gaine, pour devenir abondants dans la tige, surtout vers sa base et un peu avant l'époque de la floraison ; augmentation de la proportion relative du saccharose en même temps que la teneur totale en glucides diminue, vers le sommet de la tige, et surtout dans le rachis, qui est exempt de lévulosides ; réapparition de ces derniers dans le grain, dès sa formation, puis diminution progressive de leur importance, tandis que l'amidon acquiert rapidement les taux élevés qui caractérisent les grains des Céréales. Il subsiste, à maturité, un faible pourcentage de principes lévogyres, chez les trois premières Céréales, tandis que, dans l'Avoine mûre, les lévulosides ont complètement disparu.

(1) Voir par exemple HÉBERT [65], LECLERC DU SABLON [72, 73], etc.

Cette dernière remarque nous explique sans doute pourquoi CH. TANRET [113], qui avait isolé, des farines de Blé, de Seigle et d'Orge, le lévuloside qu'il appela la lévosine (1) (pouvoir rotatoire avant hydrolyse : -36° ; après hydrolyse : -76°), n'en retrouva pas dans l'Avoine. Cependant MÜNTZ [89], opérant sur les grains encore laiteux, avait signalé, dans les quatre Céréales précitées, la présence d'un polyose inactif, devenant lévogyre par hydrolyse, qu'il avait assimilé au synanthrose de POPP [94], c'est-à-dire à la lévuline isolée par VILLE et JOULIE [119] des tubercules de Topinambour. Or TANRET [114] ne devait pas tarder à démontrer que le synanthrose inactif n'était autre qu'un mélange de saccharose avec un lévuloside authentique, la synanthrine. C'était donc de la lévosine que MÜNTZ avait entrevue, en réalité, dans les jeunes grains, et sa méprise provenait seulement d'une purification incomplète du produit.

Il ne faut probablement pas voir autre chose, non plus, que de la lévosine (2) dans le lévuloside retiré un peu plus tard par SCHULZE et FRANKFURT [108] des mêmes Céréales, sous le nom de sécalose (pouv. rot. avant hydr. : $-28^{\circ},7$). Les mêmes auteurs avaient d'ailleurs, peu de temps auparavant [107], donné leur produit pour inactif, comme l'avait fait huit ans plus tôt MÜNTZ pour le sien, et l'appelaient la β -lévuline, lorsque, sans doute à la suite des travaux de TANRET sur le synanthrose, ils furent amenés à modifier leur façon de voir et à séparer le sécalose du mélange de saccharose et de lévuloside que constituait la β -lévuline.

C'est encore son sécalose que retrouva SCHULZE [105] dans les chaumes non fleuris de *Lolium italicum*. Il ne fit que l'extraire et le signaler ; mais son travail est néanmoins fort important, car il est à peu près le seul, concernant des Graminées, où les glucides de la plante entière aient été étudiés

(1) Nous verrons plus loin (chap. III) par quoi il y aurait lieu de remplacer la terminaison *ine* dans les noms des lévulosides qui nous occupent. Mais comme il ne s'agit ici que de rendre compte des travaux des auteurs antérieurs, je conserverai provisoirement à ces polyholosides les appellations que leurs inventeurs leur ont attribuées.

(2) De même pour l'apéponine de JESSEN-HANSEN [67 a], des grains de Seigle, Orge et Blé ($[\alpha]_D = -41^{\circ},3$; s'hydrolyse en fructose exclusivement).

avec quelque précision, en dehors des Céréales ou des espèces à saccharose.

Tous les autres ouvrages dont j'ai pu trouver trace dans la bibliographie se rapportent, en effet, uniquement à l'étude, pour eux-mêmes, des glucides retirés des organes vivaces, sans extension des recherches à la physiologie de la plante.

Les plus anciens travaux sont ceux de LUDWIG et MÜLLER [78], en 1872, puis de MÜLLER [88], l'année suivante, sur le rhizome du Chiendent officinal (*Triticum repens* L., ou *Agropyrum repens* P. B.), dont le dernier auteur isola un lévuloside qu'il appela la triticine (pouv. rot. avant hydr. : — 50° ; après hydr. : — 64° 6).

L'étude de cette substance fut reprise en 1880, comparativement avec la lévuline et la sinistrine, par VON REIDEMEISTER [98] ; puis, avec l'irisine et la sinistrine, par KELLER [68], en 1894 (1). EKSTRAND la prépara aussi, avec ses collaborateurs, pour la comparer aux autres glucides qu'ils retirèrent, en 1887 et 1888, de diverses Graminées fourragères ou sauvages.

Les premiers travaux de ces auteurs portèrent sur les principes lévogyres extraits des « bulbes » de *Phleum pratense* et des rhizomes de *Balclingera arundinacea* (EKSTRAND et JOHANSON [55]), qu'ils proposèrent d'abord de nommer graminine puis phléine (pouv. rot. avant hydr. : — 48° ; après hydr. : — 84° 8), en réservant le premier terme pour désigner le glucide suivant.

Un peu plus tard, en effet, une nouvelle publication des mêmes auteurs [56] révéla la présence d'un autre lévuloside, dans les rhizomes de *Trisetum alpestre*. Ce fut désormais la graminine (pouv. rot. avant hydr. : — 38° 9 ; après hydr. : — 80°).

Ces diverses substances, ainsi que quelques autres poly-

(1) Ce travail, assez déconcertant, aboutit à identifier avec l'irisine entièrement purifiée le « principe fondamental » qui serait commun à la triticine et aux autres lévulosides des Monocotylédones.

Outre que les méthodes employées par l'auteur, bien que suivies avec une grande rigueur, soient loin d'offrir une précision à l'abri de toute critique, on sait maintenant à quoi s'en tenir sur la prétendue unité de la « substance lévogyre des Monocotylédones », dont le postulat forme la base de ses raisonnements. (Voir chap. III.)

holosides lévogyres des Graminées ou des Monocotylédones, furent encore reprises, en 1889, par EKSTRAND et MAUZE-LIUS [57], pour la détermination de leurs poids moléculaires par la méthode cryométrique.

Je n'ai pu trouver trace d'aucun autre travail se rapportant à ces glucides, jusqu'en 1901, où V. HARLAY [64], ayant isolé un nouveau lévuloside des tubercules de l'Avoine à chapelets (*Arrhenatherum bulbosum*), et ayant constaté que ses propriétés se rapprochaient à la fois de celles de la phléine et de celles de la graminine de *Trisetum alpestre*, mais plus encore de cette dernière, proposa de le désigner du même nom de graminine (pouv. rot. avant hydr. : — 44°,72 ; après hydr. : — 90°).

Ce dernier glucide a fait récemment l'objet de quelques recherches en Italie, de la part de M^{lle} MONDINO [87], au sujet de sa répartition anatomique dans les tubercules, et de G. ISSOGLIO [66], sur ses propriétés physico-chimiques ; ce dernier auteur n'apporte guère de précisions nouvelles, et confirme seulement les résultats obtenus précédemment (1).

Il ne me reste plus à citer, pour être complet, que le volumineux rapport de P. COLLIER [45], sur la composition chimique de vingt-huit Graminées fourragères de l'Amérique du Nord, qui constitue, pour bon nombre d'entre elles, la seule documentation que l'on possède au sujet de leur contingent glucidique. Malheureusement, l'imprécision des méthodes employées par cet auteur pour les dosages rend absolument inutilisables, dans les présentes recherches, les renseignements, si précieux soient-ils pour l'agronomie, qui sont contenus dans son mémoire (2).

(1) Cet auteur donne en même temps quelques détails intéressants sur un hétéroside à base de saponine, qu'il a réussi à isoler des tubercules.

(2) Uniquement préoccupé, en effet, de déterminer les possibilités d'utilisation nutritive pour le bétail, des fourrages examinés, il se contente d'épuiser chaque échantillon par une série successive de solvants. Le poids de matière sèche obtenu, dans les divers extraits, après déduction des cendres, lui fournit les données qu'il groupe sous les rubriques : « sucre » (soluble dans l'alcool) ; « gomme et dextrine » (eau bouillante) ; « cellulose amylicée » (ébullition prolongée en présence d'acide sulfurique à 2 p. 100), etc. Il est bien évident que, même en supposant que ces réactifs ne dissolvent que des glucides, il est impossible de déterminer la part qui revient, dans chaque cas, à côté des

On voit donc, en résumé, d'après cet ensemble de recherches, que les quelques Graminées étudiées jusqu'ici paraissent pouvoir se répartir en deux groupes (1), suivant qu'elles contiennent ou non des lévulosides dans certains de leurs organes. Le premier chapitre du présent travail sera destiné à vérifier la portée générale de cette distinction, en étendant les investigations à un plus grand nombre d'espèces.

Pour ce qui concerne la distribution des divers glucides dans la plante, il y aura lieu de se rendre compte, par l'étude des Graminées fourragères ou sauvages, s'il est possible d'étendre à l'ensemble de la famille les résultats observés par les auteurs précédents, sur les Céréales ou la Canne à sucre. Ce sera l'objet du second chapitre.

Quant aux lévulosides eux-mêmes, il s'agira d'établir de manière précise leurs principales propriétés et de vérifier leurs caractères distinctifs (2), en les comparant directement entre eux, après les avoir soigneusement purifiés. C'est ce que j'ai essayé de faire dans le troisième chapitre.

holohexosides, les seuls qui nous intéressent ici, aux autres glucides, pentosides, hétérosides, etc.

Il faudrait en dire autant, naturellement, des nombreuses analyses agricoles de fourrages frais, secs ou ensilés, où l'on se contente d'évaluer les glucides par des procédés rudimentaires, sous les noms imprécis de « sucre total », « hydrates de carbone », « extrait non azoté », etc.

(1) Cf. H. COLIN et A. DE CUGNAC [38, 40].

(2) Cf. H. COLIN et A. DE CUGNAC [39].

TECHNIQUE

A. — Méthode générale.

Les substances à doser, dans les analyses du contingent glucidique des Graminées, sont : les hexoses réducteurs, le saccharose, les lévulosides, l'amidon. Il faut être en mesure de les distinguer et de les séparer, non seulement de toutes les substances non glucidiques qui pourraient se rencontrer dans les extraits, mais aussi des glucides non holohexosiques et des holohexosides non cités plus haut : dextrosides (dextrines), maltose, mannose, etc., dont la présence chez les Graminées pourrait être intéressante à signaler.

Ces conditions sont identiques, à quelques détails près, à celles qu'avaient à se poser, par exemple, H. COLIN, dans ses études sur la saccharogénie dans la Betterave [26], ou sur le contingent glucidique des Composées à inuline [29]; H. BELVAL [5], dans son travail sur les Céréales, etc.; et la méthode suivie ici est aussi très sensiblement la même que celle de ces auteurs.

1° Le matériel est d'abord fixé par ébullition dans l'alcool fort, aussitôt que possible après sa récolte.

2° On le reprend, après broyage, pour le soumettre, à plusieurs reprises, à l'extraction à chaud, soit par l'alcool faible (60°-70°), si le matériel est supposé contenir de l'amidon ou des dextrosides; soit par l'eau chaude, si l'on a reconnu l'absence de ces glucides (1).

3° On distille sous pression réduite, pour éliminer l'alcool ou concentrer les extraits aqueux, sans hydrolyser les sucres.

4° On défèque au sous-acétate de plomb, et on se débarrasse

(1) L'alcool, même à 60°, ne dissout pas toujours entièrement les lévulosides et laisse encore parfois subsister, après des extractions répétées, une certaine proportion de glucides, solubles dans l'eau, et déviant à gauche le plan de polarisation.

de l'excès de plomb par le carbonate de sodium, en présence de phtaléine du phénol (1).

La liqueur obtenue, filtrée et ramenée à la neutralité par une goutte d'acide acétique, doit être parfaitement limpide et incolore.

5° Cet extrait déféqué sert à doser, par polarimétrie et par réduction, les sucres réducteurs, le saccharose et les lévuloses. On trouvera ci-après le détail de la méthode employée à cet effet.

6° Pour rechercher les dextrosides dans le résidu d'extraction alcoolique, on reprend celui-ci à l'eau froide pendant vingt-quatre heures. Le pouvoir rotatoire fortement positif, la coloration rouge en présence d'iode ou, à son défaut, la précipitation par addition d'alcool, indiqueraient l'existence de ces glucides dans le matériel analysé (2).

7° Le même résidu d'extraction sert au dosage de l'amidon, qu'on peut effectuer en faisant d'abord agir l'amylase pour le solubiliser, puis hydrolysant l'extrait filtré, par ébullition en présence d'acide chlorhydrique à 2 p. 100 (3). L'hydrolyse est terminée lorsque le pouvoir rotatoire, calculé sur une prise d'essai, atteint environ $+52^{\circ}$.

Le dosage du réducteur, effectué à ce moment, donne la teneur en glucose, qu'il suffit de multiplier par 9/10 pour obtenir celle de l'amidon.

8° On vérifie, par les méthodes classiques (phénylhydrazine, acide mucique, etc.), sur les divers extraits, la nature des glucides qui s'y rencontrent, surtout lorsqu'il s'agit de plantes dont le contingent glucidique n'a pas encore été étudié qualitativement.

(1) L'inconvénient, s'il y a beaucoup de plomb à éliminer, est qu'il se forme ainsi une quantité notable d'acétate de sodium, dont la présence peut entraver l'hydrolyse par les acides. Dans ce cas, il y aurait lieu d'employer de préférence l'acide sulfurique (en opérant rapidement pour ne pas hydrolyser les sucres), ou l'acide sulfhydrique.

(2) Si le matériel contenait de l'amidon et qu'on l'ait soumis à une longue ébullition dans l'alcool, il pourrait se faire qu'on obtint alors une légère teinte rougeâtre par l'iode, indiquant la présence d'une faible quantité de dextroside, qui proviendrait d'un commencement de dégradation de l'amidon par l'alcool. On élimine facilement cette cause d'erreur en évitant de prolonger outre mesure la durée des extractions.

(3) Cf. COLIN [34].

B. — Analyse des extraits déféqués.

Les extraits déféqués ne contiennent, dans tous les cas observés, que du réducteur, du saccharose et, éventuellement, des lévulosides.

Pour doser ces différents éléments, on utilise concurremment la réduction (méthode et tables de G. BERTRAND [10]) et la polarimétrie, en appliquant successivement les deux méthodes à l'extrait non hydrolysé, et à deux fractions, dont la première a été soumise à l'action de l'acide chlorhydrique [à raison de 0,1 à 0,5 p. 100 (1), au B.-M. bouillant, pendant dix minutes], et la seconde, à celle de la sucrase (sucrase en solution, dans les conditions indiquées ci-après) (2).

1^o DONNÉES OBTENUES. — Le premier dosage, effectué sur la liqueur non hydrolysée, donne la teneur en « réducteur libre », R ; l'examen de la même liqueur au polarimètre, la « déviation initiale », α_1 , qui permettra de calculer le « pouvoir rotatoire initial », ou « pouvoir rotatoire avant hydrolyse », $[\alpha_1]$.

Ce pouvoir rotatoire se calcule, comme le suivant, en prenant pour valeur de la concentration, celle qu'on obtient par le dosage du réducteur après action de l'acide chlorhydrique (3).

Le second dosage donne, en effet, le « réducteur après

(1) On verra plus loin (chap. III) qu'il est absolument inutile d'employer les fortes concentrations d'acide (jusqu'à 4 ou 5 p. 100 parfois) auxquelles recouraient les anciens auteurs, et qui avaient le grave inconvénient de détruire en partie les glucides qu'il s'agit de doser. Cependant, si on a introduit, au cours de la défécation, une quantité notable de sels alcalins, l'hydrolyse ne pourra se produire qu'en présence d'une proportion un peu plus élevée d'acide. (Cf. COLIN et BELVAL [35].)

(2) C'est l'extension à des cas plus variés, et suivant la formule plus souple préconisée par H. COLIN [29] pour l'adapter à l'étude générale de la composition du contingent glucidique chez les plantes, de la méthode décrite par BOURQUELOT [13], dans ses « Recherches du sucre de Canne à l'aide de l'invertine ».

(3) Il n'y a cependant qu'une partie des sucres actifs qui soit alors à l'état de réducteur, et l'on devrait, théoriquement, ramener par le calcul les résultats trouvés à la teneur réelle en sucres, en multipliant par le coefficient convenable le réducteur formé par hydrolyse. Mais, outre que la correction ainsi réalisée serait insignifiante, nous verrons plus loin (chap. III), que la formule exacte des lévulosides et de leur hydrolyse n'est pas encore connue avec assez de certitude pour autoriser l'emploi d'un coefficient quelconque (celui qui paraît,

hydrolyse totale », ou le « contingent glucidique soluble total », T, qu'on exprime, comme pour tous les dosages utilisés dans ces analyses, en sucre interverti (1).

On procède aussi à l'examen polarimétrique de cette seconde liqueur, qui fournit les nouvelles données : « déviation après hydrolyse totale », α_2 , et « pouvoir rotatoire après hydrolyse totale », $[\alpha_2]$.

Quant à la fraction traitée par la sucrase, comme le ferment ne doit hydrolyser que le sucre de Canne, elle permet de connaître, par différence, les teneurs respectives en saccharose, S, et en lévulosides, L (toujours exprimées en réducteur, comme il a été dit plus haut), présentes dans les extraits. Nous verrons un peu plus loin les précautions qu'il y a lieu d'observer dans l'application du traitement par la sucrase.

Au polarimètre, on observe sur la même liqueur la « déviation après action de la sucrase », α_3 , dont on peut tirer le « pouvoir rotatoire après action de la sucrase », $[\alpha_3]$.

2° CONTRÔLE POLARIMÉTRIQUE DES HYDROLYSES. — Si les liqueurs ne contenaient que du réducteur et du saccharose, on pourrait facilement évaluer la concentration de ce dernier au moyen des données polarimétriques, sans avoir à recourir aux dosages par réduction. La théorie montre, en effet, que, si l'on connaît la différence des déviations avant et après hydrolyse, $\alpha_1 - \alpha_2$ (au tube de 2 décimètres) et les pouvoirs rotatoires du saccharose (+ 66°,50) et du sucre interverti (— 24°,44 + 0,28 t), la concentration en saccharose, s, s'exprime par la formule : $s = \frac{19}{20} \times \frac{100 (\alpha_1 - \alpha_2)}{175,23 - 0,56 t}$, ou, si

d'après mes expériences, le plus proche de la réalité, serait d'ailleurs égal à 1) dans la conversion des données qui les concernent.

D'ailleurs, le résultat cherché dans ces analyses étant surtout d'obtenir des indications comparatives, les légères erreurs ainsi commises se montrent tout à fait sans importance.

(1) Ici encore, on commet une légère erreur, en exprimant en sucre interverti des mélanges non équimoléculaires de glucose et de fructose. Mais les pouvoirs réducteurs de ces deux hexoses sont tellement voisins que la confusion est aussi sans importance.

Quant à celle qui consiste à exprimer les glucides hydrolysables, eux-mêmes, en réducteur, on voit dans la note ci-dessus qu'elle est à peu près inévitable, et d'ailleurs sans inconvénient pour les présentes recherches.

l'on veut en donner l'expression en réducteur, comme dans les dosages précédents :

$$S = \frac{100 (\alpha_1 - \alpha_2)}{175,23 - 0,56 t} \quad (1).$$

Cette méthode, complètement indépendante de celle des dosages par réduction, peut être employée seule, comme en sucrerie (2), toutes les fois qu'on a pu s'assurer à l'avance que la liqueur ne contenait pas d'autre sucre hydrolysable que du saccharose, ou qu'on s'est placé dans des conditions telles que seul le saccharose ait pu être hydrolysé (par exemple, si on fait agir la sucrase sur un mélange d'inuline et de saccharose).

Elle permet aussi, réciproquement, de vérifier si ces conditions se trouvent effectivement remplies. Toutes les fois que les données obtenues par voie optique, exprimées en saccharose ou en réducteur par les formules ci-dessus, diffèrent du résultat des dosages par réduction, on peut y voir l'indication qu'il s'est hydrolysé autre chose que du saccharose.

On peut d'ailleurs s'en rendre compte en calculant l'indice de réduction. Celui-ci est égal, d'après BOURQUELOT (3),

(1) La suite des opérations est facile à établir : elle repose sur les deux équations générales :

$$\alpha = \frac{[\alpha] l p}{100}, \quad \text{et} \quad \frac{S}{s} = \frac{360}{342} = \frac{20}{19}.$$

On voit, d'après les données ci-dessus, que

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{l}{100} [66,50 s - (-24,44 + 0,56 t) S],$$

d'où il est aisé de passer aux formules indiquées pour s et S .

Certains auteurs prennent pour base de leurs calculs la déviation correspondant à une solution de saccharose à 1 p. 100 (par exemple G. BERTRAND et P. THOMAS [10], BELVAL [5], etc.) ; le résultat final ne diffère que par une fraction insignifiante de celui des formules ci-dessus.

(2) Les tables dressées par H. COLIN [31], qui donnent, pour chaque écart des déviations avant et après hydrolyse, la teneur en saccharose correspondante, en permettent l'usage facile dans la pratique industrielle. C'est d'ailleurs sur un principe analogue qu'est basé l'un des procédés de dosage les plus couramment employés en sucrerie, celui de la « double polarisation », ou « inversion CLERGET » ; mais, au lieu d'utiliser, comme ici, des coefficients théoriques, c'est sur des données purement empiriques, et valables seulement dans les conditions très particulières de la méthode, que sont établies les formules correspondantes (Cf. SAILLARD [101]).

(3) Suivant la définition formulée par cet auteur au sujet de l'hydrolyse des hétérosides par l'émulsine [14] et étendue depuis à l'hydrolyse des glucides en général.

« au nombre de milligrammes de sucres réducteurs dont la formation dans 100 centimètres cubes de liqueur correspond à un changement de déviation de 1° au tube de 2 décimètres ».

On l'obtient donc par la formule :

$$I = \frac{1\,000\,S}{\alpha_1 - \alpha_2},$$

où S représente la teneur en sucres réducteurs, dosés par réduction.

Celui du saccharose peut être aisément calculé théoriquement, au moyen de l'expression écrite plus haut :

$$S = \frac{100 (\alpha_1 - \alpha_2)}{175,23 - 0,56\,t},$$

en faisant $\alpha_1 - \alpha_2 = 1^{\circ}$, et multipliant par 1 000 le résultat trouvé.

On calcule ainsi qu'il est très voisin de 600 pour la température de $+15^{\circ}$, de 610 pour $+20^{\circ}$, etc.

Nous allons voir immédiatement l'utilisation de ces méthodes dans le contrôle des hydrolyses effectuées sous l'action de la sucrase.

3^o MODE D'EMPLOI DE LA SUCRASE. — L'emploi de la sucrase pour le dosage du saccharose dans les extraits de Graminées doit être accompagné de précautions particulières, nécessitées par le fait que cette préparation diastasique hydrolyse lentement certains des lévulosides qui peuvent se rencontrer dans ces plantes.

On s'en rend compte aisément en abandonnant pendant plusieurs jours, à l'étuve à $+37^{\circ}$, en présence de sucrase à raison de 4 ou 5 p. 100, un liquide d'extraction provenant, par exemple, des tubercules d'Avoine à chapelets : si l'on a dosé les sucres réducteurs et mesuré les déviations au début et à la fin de l'expérience, on s'aperçoit que la quantité de réducteur formé est notablement plus forte que celle qui correspondrait, d'après l'écart des déviations, à l'hydrolyse du saccharose, et qu'en même temps l'indice de réduction dépasse sensiblement 600.

Mais, si on n'avait laissé agir la sucrase que quelques heures seulement, on verrait que, cette fois, l'indice de réduction serait à peine supérieur à celui du saccharose, et le sucre trouvé par voie optique ne différerait qu'assez peu du réducteur dosé par la liqueur cuivrique.

La méthode à suivre découle immédiatement de ces observations :

a. On détermine, par un essai préalable (qu'il est bon de renouveler de temps en temps, l'activité de la sucrase pouvant s'atténuer à la longue), le temps nécessaire et suffisant pour réaliser l'hydrolyse complète du saccharose d'une solution de concentration analogue à celle des extraits habituels, en opérant dans les mêmes conditions que pour les analyses.

b. On ne laisse en contact avec la sucrase, les extraits à analyser, que le temps strictement nécessaire déterminé ci-dessus (en y ajoutant, si l'on veut, par prudence, une heure ou deux de plus ; au total, cinq à six heures environ).

Le réducteur formé, d'après les dosages par réduction, doit être sensiblement égal au sucre interverti correspondant à la différence des déviations observées, ce qui revient à dire que l'indice de réduction doit être lui-même de 600 environ, ou à peine plus élevé.

c. Par mesure de contrôle, on peut remettre à l'étuve les mêmes extraits et les y laisser à nouveau en contact avec la sucrase, pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures. Tout le saccharose ayant dû se trouver hydrolysé dans la première opération, l'indice de réduction sera, cette fois, beaucoup plus élevé (jusqu'à 1 000 ou 1 100), et la quantité de réducteur formé, assez faible, à cause de la lenteur de l'action de la sucrase sur les lévulosides qu'elle est capable d'attaquer.

C. — Dosage du glucose et du fructose.

On peut chercher à connaître les proportions respectives de glucose et de fructose présentes dans les liqueurs hydrolysées, et même en déduire, dans certains cas, la composition du réducteur libre avant hydrolyse.

On dispose, pour cela, de méthodes optiques et de méthodes chimiques.

1^o MÉTHODES OPTIQUES. — Si la liqueur ne contient que du glucose et du fructose, on a évidemment, en appelant g et f la teneur en chacun de ces sucres, et r la teneur totale en réducteur obtenue par le dosage : $r = g + f$.

Si l'on écrit alors que la déviation observée est égale à la somme des déviations correspondant à g et à f , et qu'on appelle $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire résultant, calculé d'après la déviation totale, α , et le réducteur, r , on obtient facilement la relation :

$$\frac{g}{f} = \frac{[\alpha] + 101,38 - 0,56 t}{- [\alpha] + 52,50}.$$

On peut aussi calculer g et f en fonction de r :

$$g = r \times \frac{[\alpha] + 101,38 - 0,56 t}{153,88 - 0,56 t} ; f = r \times \frac{- [\alpha] + 52,50}{153,88 - 0,56 t}.$$

On dressera ainsi des tables de $\frac{g}{f}$ (H. COLIN [32]), ou de $\frac{g}{r}$ (ou de g p. 100 de réducteur), qui permettent de trouver, au premier coup d'œil, les proportions cherchées correspondant au pouvoir rotatoire résultant.

Si l'extrait ne contenait que du saccharose et du réducteur, on pourrait même se servir de ces données pour connaître les proportions de glucose et de fructose figurant dans le réducteur initial, puisque le saccharose se transforme en parties égales des deux hexoses.

Mais, en présence de lévulosides, tous ces calculs deviennent des plus aléatoires, la formule exacte de leur transformation et même le pouvoir rotatoire réel de leurs produits d'hydrolyse n'étant pas connus encore avec assez de certitude. (Voir chap. III.)

2^o MÉTHODES CHIMIQUES. — Les méthodes chimiques de dosage du glucose ou du fructose dans leur mélange sont nombreuses, comme il arrive lorsque aucune n'est parfaite. Je ne retiendrai que les suivantes :

a. *Oxydation du glucose par les halogènes.* — On peut employer le brome, à froid, ou l'iode en milieu alcalin (BOUGAULT [12]; modifications préconisées par COLIN et LIÉVIN [42]).

Leur inconvénient est d'attaquer un peu le fructose, ou de se combiner à des substances diverses non éliminées par les déféquants, et de donner ainsi des nombres trop forts. Il faut donc toujours disposer des tubes témoins parallèlement aux extraits examinés et déféquer très soigneusement.

b. *Méthode biochimique de caractérisation du glucose.* — Cette méthode très sensible, reposant sur l'action de l'émulsine en présence d'alcool méthylique [16], est due à BOURQUELOT et BRIDEL [17]. Elle aboutit à la formation de méthylglucoside β , facile à caractériser par son pouvoir rotatoire. Son inconvénient est d'être fort lente et de ne pas donner une précision absolue au point de vue quantitatif, puisqu'une partie seulement du glucose peut entrer en combinaison.

CHAPITRE PREMIER

GROUPES DE GRAMINÉES

D'APRÈS LA NATURE DE LEURS GLUCIDES

On a vu plus haut, esquissée à propos des Céréales, la répartition des Graminées en deux groupes principaux, basés sur la nature des glucides qui s'y rencontrent :

1^o Graminées à saccharose, sans lévulosides, ou *Graminées saccharifères* ;

2^o Graminées à lévulosides (ordinairement accompagnés de saccharose), ou *Graminées lévulifères*.

L'objet de cette première partie de mes recherches est d'obtenir un aperçu du degré de généralité de l'existence, dans la famille des Graminées, des deux types chimiques ainsi définis.

Voici d'abord quelques indications sur le choix des organes à analyser et sur celui des espèces représentatives, auxquelles je me suis adressé.

A. — Choix des organes à analyser.

On verra, dans le chapitre suivant, la distribution des glucides dans les différents organes ; dès maintenant, nous pouvons remarquer, d'après ce que nous savons déjà par les travaux antérieurs, que les teneurs les plus élevées en glucides paraissent se rencontrer généralement dans les régions suivantes de la plante :

1^o GRAINS MÛRS. — C'est presque exclusivement de l'amidon que renferme l'albumen des grains mûrs ; dans certaines espèces, on peut y trouver aussi, à maturité, de faibles quantités de lévulosides ; mais l'absence de ceux-ci n'est pas tou-

jours une preuve que les autres parties de la plante n'en contiennent pas, ni même que les jeunes grains n'en ont pas présenté, au cours de leur développement (cas de l'Avoine, à caryopses d'abord lévulifères, puis dépourvus de lévulosides lorsqu'ils sont mûrs).

On pourrait espérer se soustraire à cet inconvénient en choisissant des grains jeunes, mais les variations rapides que subissent alors les teneurs et surtout les proportions relatives de leurs glucides (Cf. BELVAL [5]) ne permettraient guère d'utiliser les données ainsi obtenues à la comparaison du chimisme des diverses espèces.

2° BASE DES TIGES. — La base des chaumes remplit souvent, chez les Graminées, qu'elles soient annuelles ou vivaces, le rôle de lieu d'accumulation transitoire des glucides, particulièrement chez les espèces à lévulosides. D'une manière générale, c'est au moment où, la tige étant complètement développée, la plante se dispose à la floraison, que le contingent glucidique total atteint son maximum dans cette région. Au cours de la maturation, les glucides émigrent ensuite, peu à peu, vers les grains, de sorte que l'époque la plus favorable pour la récolte des échantillons est celle qui précède immédiatement l'anthèse.

3° ORGANES VIVACES. — Le contingent glucidique de ces organes, souvent différenciés extérieurement (tubercules, rhizomes, etc.), est généralement abondant, surtout à l'arrière-saison, et ne subit, la plupart du temps, que de faibles variations au cours de l'année, affectant assez peu les proportions relatives de ses éléments. Les glucides qu'on y rencontre varient suivant les plantes et consistent surtout en principes hydrolysables (saccharose, amidon, lévulosides).

Il résulte de ce rapide coup d'œil que c'est en s'adressant à cette dernière catégorie d'organes, récoltés en automne ou au début de l'hiver, qu'on pourra observer, dans les meilleures conditions, la composition caractéristique du contingent glucidique propre aux diverses espèces.

Mais ceci ne conviendrait, naturellement, que pour les plantes vivaces. Pour les annuelles, on choisira la base des tiges, un peu avant l'anthèse. On fera de même pour certaines espèces persistantes, dont la souche, peu développée, n'accumule qu'un faible contingent glucidique (Fromental).

B. — Choix des espèces à analyser.

Les espèces analysées doivent être assez variées, au point de vue systématique, pour donner une idée d'ensemble du chimisme des Graminées, car il ne saurait être question d'étudier tous les représentants de la famille, qui compte parmi les plus nombreuses du règne végétal (4 000 espèces pour l'ensemble du globe, en 350 genres ; plus de 350 espèces, en 80 genres environ, pour la Flore française, dont une centaine d'espèces, en un peu plus de 50 genres, dans la région parisienne).

On ne peut cependant, d'autre part, se borner à un groupe trop restreint de genres ou d'espèces, en les séparant des autres, car ce serait méconnaître l'homogénéité caractéristique de la famille. Les subdivisions proposées par les systématiciens, en sous-familles, ou groupes de genres affines, sont elles-mêmes, à cause de cette grande homogénéité, en grande partie artificielles, ce qui en explique les nombreuses variantes.

Le mieux paraît donc être de choisir, d'après l'une de ces classifications, un certain nombre d'espèces de chaque sous-famille.

On peut adopter, par exemple, celle d'ENGLER et PRANTL [58] (par HACKEL), qui présente l'intérêt, tout en reposant sur des bases purement systématiques, de se trouver en harmonie avec la distribution générale des Graminées sur le globe.

Les sous-familles, au nombre de 13, sont, en effet, réparties en deux sections principales, séparées par un caractère tiré de l'inflorescence (épillets toujours uniflores ou épillets normalement multiflores, parfois uniflores par avortement), dans l'ordre suivant :

Première section. — Maydées, Andropogonées, Zoysiées, Tristéginiées, Panicées, Oryzées.

Deuxième section. — Phalaridées, Agrostidées, Avénées, Festucées, Chloridées, Hordéées, Bambusées.

On remarque immédiatement que les six premières sous-familles, qui constituent la première section, ne renferment presque uniquement que des espèces des régions chaudes du globe (les Tristéginiées sont même toutes tropicales). Il en est de même de la dernière, les Bambusées, qui s'éloignent, d'ailleurs, des autres sous-familles de la deuxième section par leurs caractères très particuliers (chaumes ligneux vivaces et fleurs complètement trimères) et devraient plutôt, semble-t-il, en être mises à part, en formant, par exemple, une troisième section. Mais les six autres sous-familles de la seconde section sont, au contraire, presque toutes distribuées dans les parties froides ou tempérées des deux hémisphères, et c'est à elles qu'appartiennent la grande majorité de nos Graminées indigènes (surtout dans la région parisienne, où ont été faites la plupart de mes récoltes).

Le nombre des espèces que j'ai analysées, comme on le verra ci-dessous, est de 21, appartenant à 18 genres, et se répartissant de la manière suivante entre les sous-familles :

Phalaridées : 1 genre, 1 espèce ; Agrostidées : 5 genres, 5 espèces ; Avénées : 1 genre, 2 espèces ; Festucées : 6 genres, 8 espèces ; Chloridées : 2 genres, 2 espèces ; Hordéées : 3 genres, 3 espèces.

Mais, si l'on joint à mes résultats ceux des recherches publiées par les auteurs antérieurs (ou de quelques observations préliminaires que j'ai recueillies sur certaines Graminées), c'est un total de 38 espèces, appartenant à 31 genres et 11 sous-familles (seules les Zoysiées et les Tristéginiées n'ont fait jusqu'ici l'objet, à ma connaissance, d'aucune recherche), qui se trouve atteint à ce jour.

On voit que, si ces nombres sont encore loin de ceux de l'ensemble de la famille, les espèces et les genres étudiés sont cependant assez variés pour donner une idée générale de la composition du contingent glucidique des Graminées.

C. — Résultats numériques.

J'ai rassemblé dans les deux tableaux ci-dessous les données obtenues dans mes analyses (portant uniformément, comme il est dit plus haut, sur la base des tiges ou sur les organes vivaces), en groupant les espèces, suivant la nature de leur contingent glucidique, en saccharifères (groupe I) et lévulifères (groupe II).

A la suite de chaque tableau, j'ai ajouté aussi les noms des diverses Graminées qui me paraissent devoir être rattachées à l'un ou à l'autre des deux groupes, d'après les données des auteurs, ou mes investigations préliminaires.

Les espèces sont placées, dans chaque groupe, suivant l'ordre des sous-familles auxquelles elles appartiennent : Maydées, Andropogonées (Zoysiées, Tristéginiées) (1), Panicées, Oryzées ; Phalaridées, Agrostidées, Avenées, Festucées, Chloridées, Hordéées ; Bambusées.

A la suite du nom de chaque plante, on trouvera la désignation des organes analysés (tg. : base des tiges ; rh. : rhizomes ; st. : stolons), le nom de la sous-famille, et l'indication (a.) ou (v.) suivant qu'elle est annuelle ou vivace.

Les données sont rangées sous les rubriques suivantes :

$[\alpha_1]$ et $[\alpha_2]$ désignent les pouvoirs rotatoires avant et après hydrolyse totale ;

R, S, L, A, les teneurs en sucres réducteurs libres, saccharose, lévulosides et amidon, exprimées uniformément en sucre interverti et rapportées à 100 grammes d'organes frais.

(1) Pas de représentants étudiés.

TABLEAU I

Premier groupe. — Graminées saccharifères.

Noms des espèces.	Organes analysés.	Sous-familles.	Cycle végétatif.	[z ₁].	[z ₂].	R.	S.	L.	A.
<i>Phragmites communis</i>	tg. rh.	Festuc.	v.	+ 57° + 40°	— 14° — 17°	0,24 0,70	1,62 2,00	0 0	0 0
<i>Arundo Donax</i>	rh.	Festuc.	v.	+ 51°	— 18°	0,90	4,15	0	10,0
<i>Brachypodium pinnatum</i>	rh.	Festuc.	v.	+ 43°	— 24°	0,35	4,75	0	4,0
<i>Brachypodium silvaticum</i>	rh.	Festuc.	v.	+ 39°	— 24°	0,19	1,99	0	2,3
<i>Cynodon Dactylon</i>	rh.	Chlorid.	v.	+ 40°	— 20°	1,55	4,28	0	13,4
<i>Spartina polystachya</i>	rh.	Chlorid.	v.	+ 52°	— 17°	0	2,90	0	11,2

Zea Mays (a.) (Mayd.) ; *Saccharum officinarum* (v.), *Sorghum saccharatum* (a.), *Sorghum halepense* (v.) (Andropog.) ; *Panicum stagninum* (a.) (Panic.) ; *Oryza sativa* (a.) (Oryz.) ; *Muehlenbergia silvatica* (v.) (Agrost.) ; *Molinia cærulea* (v.) (Festuc.) ; *Bambusa* sp. (1) (v.) (Bambus.).

On pourrait essayer de subdiviser ce groupe, suivant que les organes végétatifs contiennent ou non de l'amidon, en *saccharo-amylifères* et *saccharifères strictes* (2). Mais les limites des deux sous-groupes sont difficiles à tracer avec exactitude, d'autant plus qu'on sait, par des expériences diverses, qu'il est souvent possible, en les soumettant à des conditions appropriées, de faire apparaître des granules amylacés dans des plantes ou des organes qui ne forment habituellement que du saccharose (3). D'autre part, on a vu que certaines espèces, dont la réserve principale est constituée par le sucre cristallisable, peuvent présenter, au moins dans quelque partie de leur appareil végétatif, de faibles quantités d'amidon [Canne à sucre, Sorgho sucré, *Phragmites communis* (4), etc.].

Faudrait-il donc exclure la Canne, le Sorgho et le Roseau à balais, des Graminées strictement saccharifères, pour n'ad-

(1) Communication verbale de H. BELVAL (1928) : Bambous étudiés en Chine.

(2) Cf. H. COLIN et A. DE CUGNAC [40].

(3) Voir les expériences, citées plus loin, sur l'amylogénèse des feuilles, celles de MOLLIARD [83] sur les Radis cultivés aseptiquement, etc.

(4) -Rhizome un peu amylifère, au moins à certaines époques (résultats non encore publiés).

mettre dans ce sous-groupe que les plantes rigoureusement dépourvues d'amidon, partout ailleurs que dans les grains ? Il n'y aurait guère alors que le Maïs qu'on puisse y ranger avec certitude (1), et la distinction proposée perdrait beaucoup de son intérêt, en présence d'une telle restriction.

On se contentera donc de signaler, dans le groupe général des saccharifères, l'existence de deux variétés du type chimique principal, caractérisées par la prédominance soit du saccharose (Maïs, Canne à sucre, Sorgho sucré, Riz, Roseau à balais), soit des réserves amylacées (Sorgho d'Alep, *Arundo Donax*, les *Brachypodium*, *Cynodon Dactylon*, etc.).

TABLEAU II

Second groupe. — Graminées lévilifères.

Noms des espèces.	Organes analysés.	Sous- familles.	Cycle végétatif.	[α_1].	[α_2].	R.	S.	L.	A.
<i>Baldingera arundinacea</i>	rh.	Phalar.	v.	— 8°	— 64°	0,05	1,35	2,95	0
<i>Phleum pratense</i>	rh.	Agrost.	v.	— 33°	— 85°	0,31	1,11	12,95	0
<i>Alopecurus agrestis</i>	tg.	Agrost.	a.	— 7°	— 77°	0,57	0,80	1,15	0
<i>Agrastis alba</i>	st.	Agrost.	v.	— 33°	— 85°	0,28	1,67	13,10	0
<i>Calamagrostis Epigeios</i> ...	rh.	Agrost.	v.	— 22°	— 73°	0,23	1,80	5,32	0
<i>Psamma arenaria</i>	rh.	Agrost.	v.	— 28°	— 72°	1,37	1,28	5,27	0
<i>Arrhenatherum elatius</i>	tg.	Aven.	v.	— 23°	— 71°	0,92	2,30	9,18	0
<i>Arrhenatherum bulbosum</i> ...	rh.	Aven.	v.	— 37°	— 82°	1,20	1,42	8,63	0
<i>Dactylis glomerata</i>	tg.	Festuc.	v.	— 14°	— 40°	0,75	0,44	0,31	0
<i>Bromus mollis</i>	tg.	Festuc.	a.	— 10°	— 60°	1,02	0,77	3,81	0
<i>Bromus sterilis</i>	tg.	Festuc.	a.	— 20°	— 62°	1,24	1,66	6,10	0
<i>Festuca pratensis</i>	tg.	Festuc.	v.	— 24°	— 63°	0,95	0,50	2,70	0
<i>Lolium perenne</i>	tg.	Hord.	v.	— 19°	— 63°	0,80	1,20	5,30	0
<i>Agropyrum repens</i>	tg. } rh. }	Hord. }	v. }	— 37°	— 76°	0,65	0,97	10,80	0
			v. }	— 38°	— 85°	0,23	1,57	11,60	0
<i>Hordeum bulbosum</i>	rh.	Hord.	v.	— 42°	— 84°	1,28	0,62	17,30	0

Hierochloa borealis (v.) (Phalar.) ; *Trisetum alpestre* (v.), *Avena sativa* (a.) (Aven.) ; *Agropyrum junceum* (v.), *Secale cereale* (a.), *Triticum sativum* (a.), *Hordeum vulgare* (a.), *Hordeum murinum* (a.) (Hord.).

On remarque immédiatement qu'aucune des espèces lévilifères recensées ici ne possède d'amidon dans ses organes

(1) Cf. BELVAL [5] et les expériences de J. LAURENT [71], qui n'a jamais vu se former d'amidon dans le Maïs, même en le cultivant sur des solutions fortement sucrées.

végétatifs, ce qui paraîtra digne d'être noté, si l'on se souvient que la coexistence des lévulosides et de l'amidon est chose fréquente dans les grains, de même que dans les organes vivaces de diverses Monocotylédones.

Mais, si l'on voulait subdiviser le groupe, c'est sur la nature même des lévulosides rencontrés dans la plante qu'il faudrait sans doute se baser. Nous verrons, en effet, plus loin (chap. III), que ceux-ci paraissent susceptibles de différer assez profondément, suivant leur provenance. Mais leur recensement est encore loin d'être complet, et l'étude n'a porté jusqu'ici que sur un petit nombre de ces substances.

On peut cependant distinguer dès maintenant, parmi ces glucides, deux catégories, caractérisées par l'action de la sucrase; la première comprenant les principes entièrement hydrolysables par ce ferment (lévulosides des *Arrhenatherum*, *Bromus*, *Phleum*, *Agrostis*, *Psamma*, etc.); la seconde, ceux qui se montrent inattaquables par la sucrase (lévulosides des *Agropyrum*, de l'*Hordeum bulbosum*, etc.), ce qui permettrait d'envisager une subdivision du groupe basée sur cette distinction.

Outre son intérêt au point de vue du chimisme des Graminées, on voit immédiatement l'importance que pourrait présenter cette séparation pour l'agronomie, la digestibilité des principes lévogyres étant sans doute assez différente suivant qu'ils sont ou non hydrolysables par la sucrase, dont les organismes sont toujours abondamment pourvus, tandis que les lévulosidases sont beaucoup moins répandues dans la nature.

D. — Discussion des résultats.

Les 38 espèces qui figurent à ces relevés (appartenant, comme on l'a vu plus haut, à 31 genres et 11 sous-familles) se répartissent entre les deux groupes de la façon suivante :

Saccharifères (1^{er} groupe) : 15 espèces, 13 genres, 8 sous-familles.

Lévulifères (2^e groupe) : 23 espèces, 18 genres, 5 sous-familles.

Deux de ces sous-familles (Agrostidées et Festucées) possèdent donc des représentants à la fois dans l'un et l'autre groupe.

Mais ce qui est encore plus à remarquer, c'est que les 8 sous-familles où l'on a rencontré jusqu'ici des saccharifères appartiennent aussi bien à l'une qu'à l'autre des deux sections principales de la famille (pour la première : Maydées, Andropogonées, Panicées, Oryzées ; pour la seconde : Agrostidées, Festucées, Chloridées, Bambusées) ; tandis que les 5 qui fournissent des lévulifères sont toutes rangées dans la seconde section systématique (Phalaridées, Agrostidées, Avénées, Festucées, Hordéées).

Il en résulte, si l'on se souvient des différences d'adaptation climatique qui caractérisent les deux sections de la classification, que les saccharifères nous apparaissent comme étant bien plus largement distribuées, à la fois systématiquement et géographiquement, que les lévulifères.

Ces dernières doivent être cantonnées, en effet, dans les mêmes limites d'extension que les sous-familles parmi lesquelles elles semblent se recruter exclusivement, c'est-à-dire dans les régions tempérées ou froides du globe, tandis qu'il se rencontre des saccharifères aussi bien sous les climats chauds que dans les pays froids.

Une autre conséquence est la fréquence plus grande des lévulifères dans nos régions, tandis que les saccharifères y sont plus rares.

C'est ce que l'on peut constater en considérant les tableaux ci-dessus, soit qu'on se borne à mes analyses (plantes presque toutes spontanées dans la région parisienne, sauf *Arundo Donax*) : 15 espèces, 13 genres, lévulifères, contre 5 espèces, 4 genres, saccharifères ; soit qu'on ne considère, dans les relevés généraux, que les espèces des pays froids ou tempérés (lévulifères : 22 espèces, 18 genres ; saccharifères : 7 espèces, 6 genres), la proportion étant environ des trois quarts pour les lévulifères, contre un quart seulement de saccharifères.

Sans nous abuser sur la portée générale de ces remarques (qui ne peuvent avoir, pour le moment, à cause du petit

nombre des espèces étudiées (1), que la valeur d'hypothèses de travail), nous en retiendrons cependant l'indication de l'importance des lévulosides chez les Graminées de nos régions, alors que ces glucides étaient à peine mentionnés jusqu'ici dans les ouvrages spéciaux.

On notera aussi, en ce qui concerne les genres dont j'ai eu l'occasion d'étudier plusieurs espèces, que celles-ci ne paraissent pas présenter entre elles de différences sensibles au point de vue de la nature de leur contingent glucidique.

On pourrait se demander si, la réciproque étant admise, cette constatation permettrait de trouver, dans l'étude du contingent glucidique, un moyen de contrôler les affinités de certains genres ou espèces critiques. Nous voyons, en effet, parmi les saccharifères, les *Brachypodium*, rangés à part, par les auteurs modernes, des genres systématiquement voisins : *Bromus*, *Festuca* et *Agropyrum* (on les trouve souvent désignés, dans les anciens ouvrages, sous l'un ou l'autre de ces noms), qui figurent dans le groupe des lévulifères. D'autre part, si l'on admet la différence de nature de la triticine et de la lévosine (Voir chap. III), on remarquera de même que cela pourrait être un argument en faveur de la séparation des Blés (à lévosine, d'après Ch. TANRET [113]) d'avec les Chiendents (*Agropyrum* P. B., autrefois rattachés au genre *Triticum* L.), dont toutes les espèces étudiées jusqu'ici paraissent contenir uniformément de la triticine.

Ce ne sont peut-être là que de simples coïncidences, et, si l'on veut utiliser ces considérations à l'étude des affinités génériques ou spécifiques des Graminées, on ne devra le faire qu'avec une grande prudence, en se rappelant les différences observées à ce point de vue dans d'autres familles, soit de Dicotylédones : par exemple, les Hélianthès, vivaces, à inuline, annuels, sans inuline (H. COLIN [29]) ; soit de Monocotylédones : par exemple, Ail, Échalote et Oignon, à lévulosides distincts entre eux, d'après CHEVASTELON [25] ; Scilles,

(1) J'espère être en mesure d'accroître prochainement le nombre des observations sur ce point, ayant déjà réuni de nouvelles séries d'échantillons, qui se rapportent à une soixantaine d'espèces, tant indigènes qu'exotiques, dont la plupart n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune publication en ce qui concerne la nature de leur contingent glucidique.

pourvues ou non d'amidon en plus de la scilline, suivant les espèces (COLIN et BELVAL [36]) ; Iris, dont trois espèces voisines renferment, l'une de l'amidon, l'autre de l'irisine, la troisième de l'amidon et deux lévulosides distincts de l'irisine (A. AUGEM [3]), etc.

Une plus grande prudence encore serait nécessaire s'il était question de formuler, d'après la nature des glucides rencontrés chez une espèce, une conjecture quelconque sur ce qu'on pourra trouver dans une espèce voisine. Rien ne dispense de l'analyse méthodique des échantillons, qui peut seule nous apporter des renseignements certains sur ce sujet.

La durée du cycle végétatif, annuel ou vivace, ne paraît avoir, d'après les exemples observés jusqu'ici, aucun rapport décelable avec la nature des glucides emmagasinés par la plante (contrairement à ce que l'on vient de voir pour les Hélianthes). La proportion des saccharifères et des lévulifères est, en effet, très sensiblement la même pour les annuelles (4 genres saccharifères pour 6 lévulifères) ou les vivaces (10 genres saccharifères pour 13 lévulifères) que pour l'ensemble des relevés ci-dessus (13 genres saccharifères pour 13 lévulifères), les pourcentages respectifs se montrant égaux, pour les saccharifères par exemple, dans les trois cas, à 40, 43,5 et 42 p. 100.

* * *

En résumé, la généralité de l'existence, chez les Graminées, des deux types de contingent glucidique, caractérisés par l'absence ou la présence des lévulosides (saccharifères et lévulifères), paraît donc démontrée par cette étude, portant sur 38 espèces.

Leur distribution, systématique et géographique, se montre assez différente : plus large à ces deux points de vue, pour les saccharifères ; restreinte à un groupe plus défini, mais avec une fréquence plus grande dans nos régions, pour les lévulifères.

Bien que les diverses espèces d'un même genre, examinées ici, se soient toujours trouvées semblables entre elles au point de vue de la nature de leur contingent glucidique, et que

certaines différences à cet égard, entre des genres affines autrefois réunis, paraissent pouvoir être comptées parmi les arguments qui justifieraient leur actuelle séparation, le nombre des espèces analysées est encore relativement trop réduit pour qu'il soit permis de tirer de constatations de ce genre une règle générale sur le contrôle des affinités par le chimisme.

Quant au caractère annuel ou vivace des Graminées étudiées, il ne semble avoir aucune relation avec la nature de leur contingent glucidique, contrairement à ce qu'on peut observer dans d'autres familles.

CHAPITRE II

DISTRIBUTION ET VARIATIONS

DU CONTINGENT GLUCIDIQUE DANS LES DIVERS ORGANES

Presque toutes les Graminées de nos climats possèdent des tiges herbacées (chaumes), annuelles (1), porteuses de feuilles engainantes et terminées par une inflorescence, plus ou moins compacte ou lâche suivant les espèces. Les ovaires évoluent en grains (caryopses), qui se détachent à maturité, en même temps que le chaume (paille, à partir de ce moment) se dessèche et meurt. Si la plante est vivace, sa conservation est assurée par la présence d'une souche persistante, ordinairement munie d'une touffe de feuilles hivernantes, et accompagnée ou non d'organes annexes (rhizomes, tubercules, stolons, etc.), qui sont généralement riches en glucides et contribuent, le plus souvent, à la multiplication végétative du pied-mère.

Qu'il s'agisse d'espèces annuelles (Céréales) ou vivaces (la plupart des Graminées fourragères ou sauvages étudiées ici), la tige florifère subit donc pareillement, au cours d'une année, toute son évolution. Tout semble, par conséquent, indiquer que la physiologie différera peu des unes aux autres, et que la distribution des glucides sera sensiblement la même, aux organes persistants près, chez les Graminées vivaces que chez les annuelles.

Au contraire, la nature des glucides élaborés, sur laquelle on a basé la distinction des deux groupes indiqués plus haut (saccharifères et lévulifères), exerce évidemment une influence prépondérante chez les diverses espèces.

(1) Sauf le cas, rappelé plus haut, des Bambous ou des Roseaux à chaume ligneux, dont nous n'aurons d'ailleurs pas à nous occuper ici.

Des deux types chimiques principaux, c'est celui des lévulifères qui présente le plus d'intérêt, à cause de l'existence des lévulosides, peu étudiés jusqu'ici, parmi les éléments de leur contingent glucidique. Chez les saccharifères, la nature des glucides étant plus uniforme dans toute la plante, leur distribution dans les divers organes est aussi moins variée.

Nous ferons donc plus particulièrement porter l'attention sur la répartition du contingent glucidique chez les espèces à lévulosides, sans négliger toutefois celles qui n'accumulent que du saccharose, ou du saccharose et de l'amidon.

Nous allons passer en revue successivement, en prenant des exemples dans les deux groupes, les glucides des feuilles, des tiges aériennes, des organes vivaces et des grains.

I. — GLUCIDES DES FEUILLES.

Il est nécessaire, comme on l'a vu plus haut (Cf. *Histoire*), d'étudier séparément, chez les Graminées, le contingent glucidique des limbes et celui des gaines foliaires.

A. Glucides des limbes foliaires. — Le contingent glucidique soluble des limbes foliaires est, d'une manière générale, très uniforme chez toutes les Graminées, qu'elles appartiennent au groupe des saccharifères ou à celui des lévulifères.

Les glucides solubles se bornent toujours exclusivement au saccharose, au glucose et au fructose, sans lévulosides ni dextrosides (dextrines).

L'amidon est ordinairement absent, mais peut se rencontrer parfois dans le limbe (Voir ci-dessous).

L'influence des saisons paraît très peu notable sur le contingent glucidique des limbes foliaires.

Le tableau suivant donne les résultats de quelques analyses se rapportant à des espèces des deux groupes, saccharifères et lévulifères.

J'y ai joint, à titre comparatif, les données correspondantes extraites des publications des auteurs concernant les mêmes organes.

Le même plan sera suivi dans tous les tableaux de ce chapitre.

Les lettres (s) ou (l), aussitôt après le nom de la plante, désignent le groupe auquel elle appartient : saccharifères ou lévulifères.

Les autres données : $[x_1]$, $[x_2]$, T, R, S, L, A, sont semblables à celle des tableaux précédents, T se rapportant au contingent glucidique soluble total (R + S + L), exprimé en réducteur et rapporté à 100 grammes d'organes frais. J'y ai ajouté, pour faciliter les comparaisons, sous les lettres grecques correspondantes, ρ , σ , λ , les pourcentages relatifs (réducteur, saccharose, lévulosides, p. 100 de glucides solubles totaux), calculés en prenant T pour 100.

TABLEAU III

Glucides des limbes foliaires.

Noms des espèces.	groupes.	Parties analysées.	Dates.	$[x_1]$.	$[x_2]$.	P. 100 d'org. frais.			P. 100 de T.	
						T.	R.	S.	ρ .	σ .
<i>Phragmites communis</i>	(s)	sup.	14 jt.	+ 52°	— 17°	4,50	0,24	4,26	5,95	
		moy.		+ 52°	— 19°	4,74	0,27	4,47	6,94	
		inf.		+ 57°	— 17°	3,75	0,24	3,51	6,94	
<i>Brachypodium pinnatum</i> ..	(s)	ent.	jv.	+ 57°	— 19°	1,46	0,23	1,23	16,84	
<i>Brachypodium silvaticum</i> ..	(s)	ent.	jv.	+ 53°	— 21°	1,77	0,18	1,59	10,90	
<i>Baldingera arundinacea</i> ..	(l)	ent.	ms.	+ 50°	— 22°	1,98	0,22	1,76	11,89	
<i>Phleum pratense</i>	(l)	ent.	mi.	+ 21°	— 19°	2,40	0,66	1,74	27,73	
<i>Arrhenatherum elatius</i> ...	(l)	ent.	9 jn.	+ 48°	— 25°	1,77	0,21	1,48	16,84	
			16 jn.	+ 46°	— 27°	2,18	0,22	1,96	10,90	
			19 jn.	+ 39°	— 30°	3,42	0,42	3,00	12,88	
<i>Bromus mollis</i>	(l)	ent.	jn.	+ 46°	— 24°	2,36	0,47	1,89	20,80	
<i>Dactylis glomerata</i>	(l)	ent.	mi.	+ 32°	— 30°	2,89	0,50	2,39	17,83	
Sorgho [82]	(s)		jt.			2,73	0,42	2,31	16,84	
Maïs [82]	(s)		jt.			1,77	0,35	1,42	20,80	
Maïs [5]	(s)		sp.	+ 52°		3,10	0,77	2,33	25,75	
Blé [5]	(l)		jn.	+ 54°	— 24°	1,80	0,31	1,49	17,83	

(1) Saccharifères (s), ou lévulifères (l).

(2) Feuilles récoltées sur la plante entière (ent.), ou seulement sur la partie supérieure (sup.), moyenne (moy.) ou inférieure (inf.) des chaumes.

(3) Les mois sont indiqués en abrégé par les premières lettres de leur nom.

Quelles que soient les espèces étudiées ou l'époque des récoltes, on voit donc que le saccharose constitue l'élément dominant du contingent glucidique soluble des limbes foliaires.

Ces observations concordent avec celles de BELVAL sur les Céréales, ainsi qu'avec celles des divers auteurs qui, d'après l'étude de nombreuses plantes, considèrent le sucre de canne comme le premier produit de la photosynthèse (1).

Un autre point à noter est l'absence des lévulosides et la rareté de l'amidon, qui contrastent avec leur présence fréquente dans la gaine, comme on le verra plus loin.

C'est un fait assez général que les polyholosides lévogyres ne se montrent pas dans le limbe des feuilles, chez les plantes qui en élaborent dans d'autres parties de leur appareil végétatif (2).

Quant à l'amidon, la plupart des Graminées paraissent particulièrement rebelles à sa formation dans les feuilles; les essais d'amylogénèse expérimentale ont presque toujours abouti à un résultat négatif avec les représentants de cette famille (3). Il est à remarquer, il est vrai, que les auteurs se sont ordinairement adressés soit à des lévulifères (Blé, Avoine, etc.), soit à des saccharifères strictes (entièrement ou presque entièrement dépourvues d'amidon dans les organes végétatifs : Maïs, Canne à sucre). Mais, dans le groupe des saccharo-amylicifères, on peut rencontrer des granules amylicés dans le limbe (4), à l'état normal, chez quelques espèces (5).

(1) Cf. BROWN et MORRIS [22] (Capucine); PARKIN [91] (Perce-Neige); DAVIS et coll. [49, 50, 51] (Betterave, Pomme de terre); COLIN [26, 29] (Betterave, plantes à inuline); COLIN et FRANQUET [41] (Pomme de terre); etc.

(2) Il n'y a guère que l'*Iris foetidissima* où on ait signalé jusqu'à présent, avec certitude, des lévulosides, dans le limbe des feuilles (AUGER [3]).

(3) Cf. BÖHM [11], MEYER [81], SCHIMPER [104], ACTON [1], E. LAURENT [70], J. LAURENT [71], etc. Deux cas seulement de réussite avec des Graminées paraissent rapportés avec certitude, par ZIMMERMANN [126] et WINKLER [125], opérant sur des Maïs panachés ou étiolés; le dernier auteur en cite trois autres, attribués à SCHIMPER, SAPOSCHNIKOFF et ZIMMERMANN, mais sans références exactes; ils se rapporteraient à la Canne à sucre, à *Phalaris arundinacea* et à *Zebrina pendula*. Voir aussi R. COMBES [46, p. 153].

(4) Indépendamment des petits grains d'amidon des stomates, qui, comme chez la plupart des plantes, se rencontrent même chez les espèces franchement lévulifères.

(5) Je citerai par exemple *Cynodon Dactylon*, *Molinia caerulea*, *Spartina* sp., où l'amidon est souvent localisé dans des assises spéciales, au voisinage des faisceaux vasculaires (observations non encore publiées).

La prédominance du saccharose et l'absence des lévulosides constituent donc les deux caractéristiques principales du contingent glucidique des limbes foliaires.

B. Glucides des gaines foliaires. — Contrairement à celui des limbes, le contingent glucidique des gaines foliaires se montre différent suivant que les espèces appartiennent au groupe des saccharifères ou à celui des lévulifères.

On y voit apparaître, en effet, selon les cas, de l'amidon ou des lévulosides ; le réducteur y est souvent aussi plus abondant.

TABLEAU IV
Glucides des gaines foliaires.

Noms des espèces.	Groupes.	Parties ana-lyées.	Dates.	[α_1].	[α_2].	P. 100 d'org. frais.				P. 100 de T.		
						T.	R.	S.	L.	ρ .	σ .	λ .
<i>Phragmites communis</i>	(s)	sup. } moy. } inf. }	14 jt.	+ 51° + 58° + 53°	— 21° — 17° — 17°	3,30 3,60 3,24	0,42 0,40 0,24	2,88 3,20 3,00	0 0 0	13 11 7	87 89 93	0 0 0
<i>Brachypodium silvaticum</i>	(s)	ent.	jv.	+ 43°	— 25°	2,78	0,32	2,46	0	12	88	0
<i>Baldingera arundinacea</i>	(l)	ent.	ms.	+ 48°	— 15°	1,42	0,26	1,16	0	18	82	0
<i>Bromus mollis</i> ...	(l)	ent.	jn.	+ 10°	— 38°	2,65	0,68	1,20	0,76	26	45	29
<i>Arrhenatherum elatius</i>	(l)	ent.	jn.			1,05	0,60	0,29	0,16	57	28	15
Maïs [5]	(s)		sp.	+ 44°		3,58	1,72	1,86	0	48	52	0
Blé [5]	(l)		jn.	— 11°	— 62°	4,68	0,85	1,20	2,63	18	26	56

L'amidon n'a pas été dosé dans ces analyses. On en rencontre assez fréquemment chez les saccharifères (*Canne à sucre*, *Brachypodium*, *Cynodon*, *Spartina*, etc.), particulièrement dans le région épaissie correspondant au nœud, où il est souvent localisé à la pointe des faisceaux fibro-vasculaires (*Brachypodium pinnatum*, fig. 1), et surtout abondant aux époques d'intense assimilation (1).

(1) Cf. PRINSEN-GEERLIGS [96], qui trouve aussi l'amidon localisé à la pointe des faisceaux, et seulement dans les gaines de la partie supérieure de la tige, correspondant aux feuilles les plus actives au point de vue de la photosynthèse.

Quant aux lévulosides, on remarquera qu'ils n'apparaissent chez les lévulifères que dans les gaines correspondant aux feuilles bien développées, et non dans les jeunes pousses (*Bal-dingera*), dont le contingent glucidique provient presque uniquement de la transformation de celui du rhizome.

La présence des glucides condensés, amidon ou lévulosides, dans les gaines, n'est sans doute pas sans rapport avec le rôle de soutien que remplissent ces organes chez les Graminées. Au niveau des nœuds, c'est, en effet, la turgescence du bourrelet nodal (Voir plus loin, fig. 3), formant manchon autour de la tige étiolée et sans consistance en cet endroit, qui maintient la rigidité de l'ensemble. Comme, d'autre part, la gaine

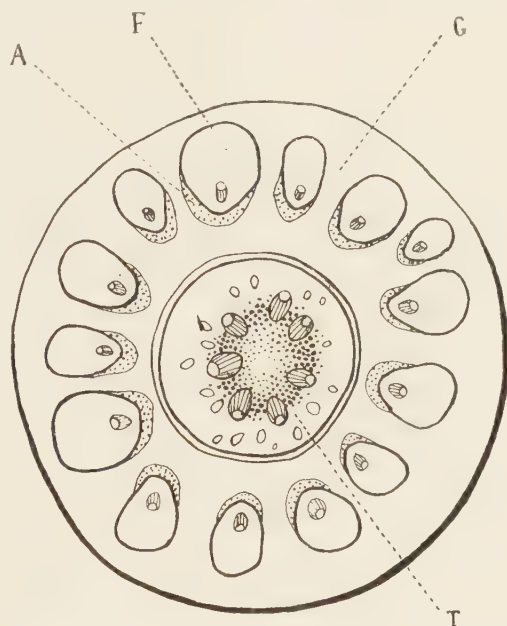


Fig. 1. — Coupe au niveau d'un nœud de *Brachypodium pinnatum*. — G, gaine épaissie, parenchyme; F, massif fibreux, vascularisé du côté interne; A, amidon, localisé dans le parenchyme au voisinage des faisceaux vasculaires; T, tige, parenchyme amylicé surtout dans la région moyenne.

ne n'est que le lieu de transit entre le parenchyme chlorophyllien du limbe, élaborateur des glucides, et la tige, où ils vont s'emmagasiner, on conçoit que l'immobilisation d'une partie de son contingent glucidique, à l'état de produits insolubles ou à poids moléculaire élevé (amidon, lévulosides) (1), facilite la régulation des équilibres osmotiques

(1) Suivant la loi de MAQUENNE [80, p. 142] (qui n'est qu'une extension de celle de DEHÉRAIN, limitée à la formation des composés insolubles): « Tout corps soluble (ou insoluble) peut s'accumuler en un point de l'organisme vivant quand sa formation en ce point donne lieu à un abaissement de la pression osmotique. »

par la possibilité de sa retransformation éventuelle en hexoses, au cas où la turgescence aurait tendance à diminuer.

Quant aux proportions souvent élevées de sucres réducteurs qu'on y rencontre, elles correspondent évidemment à la fonction conductrice de la gaine, le transport des glucides s'effectuant toujours à un état faiblement condensé, comme l'ont montré H. COLIN pour la Betterave et les plantes à inuline, BELVAL pour les Céréales, etc.

En résumé, le contingent glucidique des gaines se fait remarquer principalement par l'apparition des glucides condensés (amidon, lévulosides), ordinairement (ou même constamment) absents des limbes foliaires. Leur présence est sans doute en rapport avec la régulation locale de la turgescence. Elle correspond à une légère accumulation des principes élaborés dans le limbe et qui doivent suivre le trajet de la gaine pour se rendre à la tige.

* * *

Les différences constatées chez les Céréales entre le limbe et la gaine se retrouvent donc d'une manière générale dans l'ensemble des Graminées.

Les glucides élaborés dans le limbe, où ils apparaissent d'abord à l'état de saccharose, subissent, au cours de leur passage dans la gaine, d'une part, des simplifications en rapport avec le rôle conducteur de cet organe ; d'autre part, des condensations qui y déterminent la formation des mêmes glucides que nous allons retrouver dans la tige.

II. — GLUCIDES DES TIGES.

J'ai rappelé sommairement, au début de ce chapitre, la constitution morphologique générale de nos Graminées les plus répandues : la tige est un chaume herbacé, annuel, normalement terminé, à sa partie supérieure, par une inflorescence, et aboutissant, à sa base, à une souche, annuelle ou vivace selon les espèces.

La tige aérienne porte encore, la plupart du temps (1), une série de feuilles distiques, dont les points d'insertion sont marqués par des nœuds, habituellement renflés.

J'étudierai d'abord la répartition générale des glucides le long de la tige entière, puis leur distribution particulière au niveau des nœuds et des entre-nœuds.

A. Glucides des tiges entières. — C'est un peu avant l'anthèse, c'est-à-dire au moment où le contingent glucidique de la tige est à la fois le plus abondant (2) et le plus différencié, que l'étude de sa distribution verticale présente le plus d'intérêt.

Les analyses ci-dessous se rapportent toutes à des tiges examinées à cette période de leur évolution.

(1) Sauf quelques exceptions, comme dans le cas de *Molinia cærulea*, qui ne porte que des feuilles radicales.

(2) Sauf le cas, rappelé plus haut, de la Canne à sucre, dont la tige s'enrichit très notablement après la floraison, par une sorte de tubérisation aérienne, tandis que les chaumes florifères de nos Graminées se dessèchent et meurent après avoir porté fruit et ne présentent plus, à l'état de paille, qu'un contingent glucidique insignifiant. Chez le Maïs aussi, c'est après la floraison que le contingent glucidique de la tige est le plus abondant (ISTRATI et ETTINGER [67]).

TABLEAU V

Glucides des tiges entières.

Noms des espèces.	Groupes.	Parties analysées.	Dates.	[α_1].	[α_2].	P. 100 d'org. frais.				P. 100 de T.		
						T.	R.	S.	L.	ρ .	σ .	λ .
<i>Phragmites com- munis</i>	(s)	sup.	14 jt.	+ 54°	— 22°	2,95	0,30	2,65	0	10	90	0
		moy.		+ 53°	— 13°	2,85	0,27	2,58	0	9	91	0
		inf.		+ 57°	— 14°	1,86	0,24	1,62	0	13	87	0
<i>Arrhenatherum elatus</i>	(l)	sup.	jn.	+ 30°	— 30°	2,64	0,96	1,54	0,14	37	58	5
		moy.		— 7°	— 55°	4,64	0,55	1,09	3,00	12	24	64
		inf.		— 23°	— 71°	12,40	0,92	2,30	9,18	7	18	75
<i>Bromus mollis</i> ..	(l)	sup.	jn.	+ 14°	— 28°	4,10	1,45	1,90	0,75	35	47	18
		moy.		0°	— 52°	3,86	0,68	0,88	2,30	18	23	59
		inf.		— 10°	— 60°	5,60	1,02	0,77	3,81	18	14	68
<i>Agropyrum re- pens</i>	(l)	sup.	jn.	+ 31°	— 10°	0,96	0,45	0,45	0,06	47	47	6
		moy.		— 22°	— 68°	4,80	0,90	1,02	2,88	19	21	60
		inf.		— 37°	— 76°	12,42	0,65	0,97	10,80	5	8	87
Maïs [5]	(s)	sup.	jt.	+ 5°	— 14°	2,75	2,08	0,67	0	76	24	0
		moy.		+ 11°	— 15°	2,12	1,43	0,69	0	67	33	0
		inf.		+ 43°	— 17°	1,16	0,42	0,74	0	36	64	0
Canne à sucre [52].....	(s)	sup.	avant la flor.			12,96	4,11	8,85	0	32	68	0
		moy.				16,55	2,44	14,11	0	15	85	0
		inf.				15,52	1,78	13,74	0	11	89	0
Riz [6]	(s)	ent.		+ 50°	— 19°	2,29	0,50	1,79	0	22	78	0
Blé [5].....	(l)	sup.	jt.	+ 3°	— 50°	3,52	0,60	1,78	1,14	17	50	33
		inf.		— 12°	— 60°	5,74	1,55	1,52	2,67	27	26	47
Seigle [5]	(l)	sup.	jn.	+ 6°	— 42°	3,20	0,37	1,02	1,81	11	32	57
		inf.		— 3°	— 55°	5,70	0,57	1,21	3,93	10	21	69

Les tiges ont été divisées dans leur longueur (Voir fig. 2) en trois parties, terminées chacune au niveau d'un nœud : la partie supérieure, ne comprenant que le premier entre-nœud, limité en haut au point de naissance du rachis, ou de l'axe principal de l'inflorescence ; la partie moyenne, composée des deux ou trois entre-nœuds les plus allongés, situés immédiatement au-dessous, et pourvus de feuilles encore vivantes au moment de la floraison ; la partie inférieure, constituée par les entre-nœuds plus courts, à feuilles habituellement jaunies ou disparues, qui surmontent directement la souche, sans porter, comme elle, de racines.

La distribution verticale des glucides apparaît ainsi

nettement, surtout en ce qui concerne les espèces lévulifères. On voit qu'à la base de la tige le contingent glucidique est très abondant chez ces plantes, et principalement constitué par des éléments condensés, saccharose et surtout lévulosides. A mesure qu'on remonte vers le sommet, en même temps que le contingent glucidique total diminue, le saccharose et le réducteur augmentent d'importance relative, tandis que les teneurs en lévulosides s'abaissent progressivement.

On n'aperçoit aucune différence essentielle, à cet égard, entre les espèces annuelles (*Brome* mou, Céréales) et les vivaces (*Fromental*, *Chiendent*).

L'augmentation du taux relatif des lévulosides, parallèle à celle de la teneur totale en glucides, se montre d'accord avec la loi de MAQUENNE, rappelée plus haut. Nous verrons plus loin, en effet (chap. III), que ce sont des principes à grosses molécules, développant par conséquent une faible pression osmotique. L'accumulation de ces substances à la base des tiges est d'ailleurs temporaire et correspond au fait que la plus grande activité de la photosynthèse dans les feuilles a lieu sensiblement avant que l'inflorescence, et surtout les fruits, ne soient suffisamment développés pour en absorber les produits (1). Plus tard, le contingent glucidique

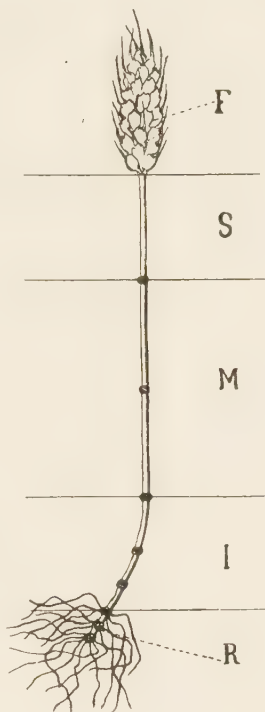


Fig. 2. — Division verticale de la tige aérienne. — S, partie supérieure ; M, partie moyenne ; I, partie inférieure ; R, souche, portant les racines ; F, inflorescence.

(1) Cette dernière circonstance n'avait pas échappé aux anciens agronomes, qui, comme DEHÉRAIN et DUPONT [53], s'étonnaient de constater le rapide enrichissement des grains en amidon, au moment où les feuilles ont déjà presque toutes cessé, particulièrement chez le Blé, d'être activement fonctionnelles. Ces auteurs n'en voyaient l'explication que dans la persistance de la photosynthèse dans les tissus encore verts du sommet de la tige. Les recherches de

émigre vers les grains et s'y transforme rapidement en amidon, tandis que les chaumes se dessèchent et deviennent de la paille.

Le phénomène n'est d'ailleurs pas spécial aux Graminées : on sait que de nombreuses plantes à tiges herbacées emmagasinent ainsi, transitoirement, à leur base, des glucides condensés, qui émigreront ensuite vers les extrémités florifères. Chez le Topinambour, c'est de l'inuline (COLIN [29]) ; chez la Pomme de terre, du saccharose (COLIN et FRANQUET [41]), etc.

Les Graminées saccharifères peuvent présenter aussi une accumulation analogue des principes glucidiques à la base des chaumes, comme on l'a signalé dans la Canne à sucre (PRINSEN-GEERLIGS [96]) (1). Mais cette disposition ne paraît pas aussi constante, ni aussi générale que chez les lévulifères. Analysées le même jour, par une insolation particulièrement intense, et bien avant l'époque de la migration des glucides vers l'inflorescence, les tiges de *Phragmites communis* se sont même montrées moins riches en glucides que les feuilles ou les gaines correspondantes ; et la teneur totale en glucides décroît dans ce cas, au lieu de s'élever, du sommet à la base. On peut encore citer les analyses de BELVAL, portant sur le Riz ou le Maïs, et faisant toujours ressortir l'existence d'un contingent glucidique assez pauvre dans les chaumes, particulièrement vers la base, tout au moins avant la floraison. Chez le Maïs comme chez la Canne à sucre, ce n'est qu'après la floraison que la teneur de la tige en saccharose atteint son maximum.

*
* * *

En résumé, la distribution verticale des glucides, dans la

BELVAL, qui a pu suivre avec détail la migration des glucides chez les Céréales, font ressortir le rôle prépondérant, à ce point de vue, de la base des chaumes, où se trouvent accumulées des quantités considérables de lévulosides, et les présentes observations permettent d'étendre ces résultats à l'ensemble de la famille.

(1) Avant la floraison, naturellement. Plus tard, au cours de la « maturation » des tiges, qui caractérise cette plante, les richesses saccharines s'égalisent, de la base au sommet, en augmentant d'ailleurs sensiblement.

tige, paraît se conformer, chez les lévulifères, aux relations suivantes :

a. Accumulation des glucides vers la base, surtout avant la floraison.

b. Dans la même région, augmentation du taux relatif des lévulosides, correspondant à la présence d'un contingent glucidique élevé.

c. A mesure qu'on remonte le long de la tige, diminution de la proportion relative des lévulosides et augmentation parallèle de celle des sucres réducteurs et du saccharose, en même temps que la teneur totale en glucides diminue de la base au sommet.

Chez les saccharifères, l'enrichissement en glucides vers la base, qui peut se manifester, comme dans le cas de la Canne à sucre, lorsque le contingent glucidique est abondant dans la tige entière, paraît souvent beaucoup moins net, ou même inexistant chez d'autres espèces. Dans ce même groupe de plantes, il est assez fréquent d'observer que c'est seulement après la floraison que les glucides s'accumulent dans la tige, contrairement à ce qu'on observe chez les lévulifères.

B. Comparaison des nœuds et des entre-nœuds. — 1^o *Définition des nœuds.* — Les nœuds, qui marquent les points d'insertion de chacune des feuilles sur la tige des Graminées, présentent une structure morphologique assez complexe, qu'il me paraît indispensable de rappeler en quelques mots.

La partie la plus caractéristique, qu'on désigne habituellement dans les descriptions sous le nom de « nœud », n'est autre, en réalité, qu'un renflement circulaire appartenant à la base de la gaine (*bourrelet nodal*, B, fig. 3). Le véritable « nœud morphologique », qui se borne par définition à la section transversale de la tige par le plan de la cicatrice foliaire, est situé immédiatement en dessous, au point d'attache du bourrelet nodal sur le chaume ; il est marqué, à l'intérieur de la tige, par une lame fibreuse (*plancher nodal*, P) souvent appelée « diaphragme », qui interrompt en ce point la cavité médullaire, ordinairement continue tout le long de

l'entre-nœud. Ce sont là les deux parties essentielles du nœud ; mais on ne saurait en séparer la portion amincie de la tige entourée par le renflement de la gaine (*axe nodal*, A), dont l'aspect particulier est en relation étroite avec la présence du bourrelet nodal. C'est, en effet, la rigidité de ce dernier qui supplée dans cette région au manque de consistance de l'axe, étiole par la base de la gaine. Mais, comme cette

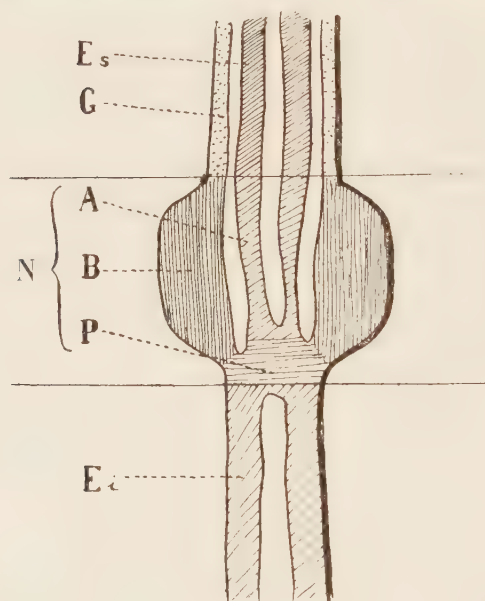


Fig. 3. — Constitution du nœud des Graminées : coupe longitudinale schématique, montrant le bourrelet nodal, B ; le plancher, P ; l'axe nodal, A ; c'est l'ensemble de ces trois parties qui figure sous le nom de « nœud » dans les analyses ; G, gaine ; Es, Ei, entre-nœuds supérieur et inférieur.

rigidité est due surtout à la turgescence, et non, comme dans le reste du chaume, à la silicification des membranes, l'ensemble constitue une articulation, à la fois résistante et plastique, dont le rôle est très important dans le maintien ou le rétablissement de la verticalité de la tige.

Ces caractères spéciaux du complexe nodal retiennent vraisemblablement sur la composition de son contingent gluci-

dique, comparé à celui des entre-nœuds. Pour étudier ces différences, on isolera les nœuds en pratiquant deux sections transversales, passant l'une par la base du plancher nodal, l'autre par l'extrémité supérieure du bourrelet : axe, plancher et bourrelet nodal seront donc compris dans l'ensemble désigné sous le nom de *nœud*, dans les analyses.

Mais cette description ne s'applique qu'aux parties supérieures de la tige, où les feuilles se développent normalement

et fonctionnent activement au moment de l'élongation du chaume. A la partie inférieure, les feuilles sont de plus en plus réduites et se détruisent en ne laissant subsister, à leur point d'insertion, que la cicatrice foliaire, qui définit le *nœud morphologique* (Voir fig. 5). C'est donc ce dernier seulement qu'il y a lieu de comprendre ici sous le nom de « nœud »; pour le séparer des entre-nœuds voisins, il suffit

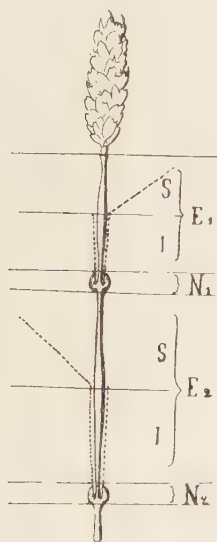


Fig. 4. — Nœuds et entre-nœuds de la partie supérieure. — E₁, N₁, 1^{er} entre-nœud, 1^{er} nœud; S, I, partie supérieure, partie inférieure, etc...

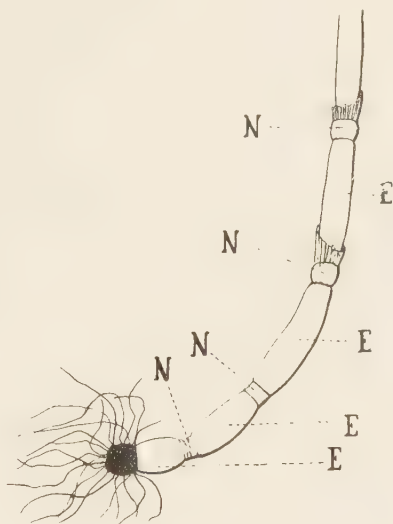


Fig. 5. — Nœuds et entre-nœuds de la partie inférieure des tiges d'*Arrhenatherum elatius* (Fromental). — N, nœuds; E, entre-nœuds.

de sectionner à 1 ou 2 millimètres au-dessus et au-dessous du plan médian de la cicatrice.

2^o *Matériel analysé.* — A la partie supérieure des tiges, j'ai numéroté conventionnellement les nœuds et les entre-nœuds à partir du sommet : le premier entre-nœud est celui qui se termine supérieurement, à la naissance de l'axe de l'inflorescence, et inférieurement, au premier nœud foliaire ; le second est celui qui lui fait suite, correspondant à la deuxième feuille, etc. De plus, chaque entre-nœud a été divisé par la moitié en partie supérieure et partie inférieure (Voir fig. 4).

Les échantillons analysés ont été :

a. Avoine *Gloire d'Ostende*, plants très jeunes, à panicule

à peine dégagée de la gaine terminale; analyses portant seulement sur le premier nœud et le premier entre-nœud.

b. Blé *des Alliés* (Blé n° 1), aussitôt après la fécondation; premier nœud et premier entre-nœud seulement.

c. Blé *Vilmorin 1923* (Blé n° 2), plantes à grains déjà gros, laiteux; premier et deuxième nœuds et entre-nœuds analysés.

Les nœuds et entre-nœuds de la partie inférieure des tiges ont été étudiés sur le Fromental (*Arrhenatherum elatius*), à l'époque de l'anthèse, en réunissant entre eux respectivement les trois ou quatre nœuds, réduits à la cicatrice foliaire, et les entre-nœuds correspondants, courts et plus ou moins renflés, qui forment la base des chaumes (Voir fig. 5).

C'est de cette dernière partie de la tige qu'il faudrait rapprocher la Canne « mûre », dont on trouvera, à la suite du tableau, l'analyse comparative des nœuds et entre-nœuds (BONAME, cité d'après DEERR [52]), la Canne, à maturité, se dépouillant en partie de ses feuilles et subissant une sorte de tubérisation aérienne.

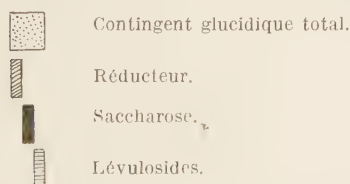
TABLEAU VI
Comparaison des nœuds et des entre-nœuds.

Noms des plantes.	Groupes.	Régions analysées.	[α_1].	[α_2].	P. 100 d'org. frais.				P. 100 de T.		
					T.	R.	S.	L.	φ .	σ .	γ .
Avoine....	(l)	1 ^{er} Ent. { sup ...	+ 12°	— 14°	4,00	2,00	2,00	0	50	50	0
		{ inf. ...	+ 14°	— 13°	4,17	2,53	1,64	0	60	40	0
		1 ^{er} Nœud.....	+ 32°	— 28°	2,00	0,45	1,55	0	22	78	0
Blé n° 1 ..	(l)	1 ^{er} Ent. { sup ...	+ 8°	— 51°	7,33	0,25	3,76	3,32	3	51	46
		{ inf. ...	+ 14°	— 32°	8,53	2,24	4,10	2,19	26	48	26
		1 ^{er} Nœud.....	+ 24°	— 31°	4,37	1,00	3,06	0,31	23	70	7
		1 ^{er} Ent. { sup ...	+ 6°	— 51°	5,28	0,34	2,30	2,64	6	44	50
		{ inf. ...	+ 1°	— 55°	10,08	0,81	3,22	6,05	8	32	60
Blé n° 2 ..	(l)	1 ^{er} Nœud.....	+ 29°	— 33°	3,42	0,63	2,08	0,71	18	61	21
		2 ^e Ent. { sup ...	1°	— 53°	16,94	1,67	5,00	10,27	10	30	60
		{ inf. ...	+ 3°	— 50°	14,95	1,56	5,90	7,49	10	39	51
		2 ^e Nœud.....	+ 10°	— 44°	5,33	0,58	2,70	2,05	11	51	38
Fromental.	(l)	Base des tiges.	— 34°	— 73°	11,20	0,46	2,34	8,40	4	21	75
		Ent.-n Nœuds.	— 30°	— 66°	3,10	0,30	0,94	1,86	10	30	60
Canne à sucre [52].	(s)	Entre-nœuds			18,31	0,64	17,67	0	3	97	0
		Nœuds			14,56	0,29	14,27	0	2	98	0

3^o *Résultats obtenus.* — Toutes les plantes analysées sont lévulifères ; si l'on remarque, cependant, que l'Avoine étudiée paraît dépourvue de lévulosides, cela s'explique par le fait qu'il s'agit d'échantillons très jeunes et de l'extrémité supérieure de la tige, région toujours relativement pauvre en principes lévogyres. On peut voir, au contraire, que les Blés, plus âgés, renferment des lévulosides jusqu'au sommet de l'entre-nœud supérieur.

Pour rendre les comparaisons plus faciles entre la distribution des glucides des nœuds et des entre-nœuds, j'ai traduit les données obtenues par des diagrammes

Fig. 6. — Distribution comparée des glucides des nœuds et des entre-nœuds. En regard des différentes parties de la tige, représentées schématiquement (premier nœud et premier entre-nœud pour les trois échantillons analysés), on a figuré conventionnellement le contingent glucidique total correspondant (cadre pointillé), et ses éléments composants : réducteur (hachures obliques), saccharose (noir plein), lévulosides (hachures horizontales), par trois colonnes accolées, de longueurs proportionnelles aux teneurs pour 100 grammes d'organes frais, à la même échelle que le cadre représentant le total des glucides. — N, nœud ; E, entre-nœud ; S et I, parties supérieure et inférieure. Échantillons étudiés : Avoine, Blé n° 1, Blé n° 2.



schématiques (fig. 6), indiquant les proportions relatives des divers éléments du contingent glucidique.

Si nous considérons d'abord la comparaison entre les nœuds et les entre-nœuds de la partie supérieure des tiges d'Avoine et de Blé, nous pouvons remarquer immédiatement que leur contingent glucidique diffère d'une manière constante par les deux caractères suivants :

a. Dans les nœuds, le contingent glucidique total est toujours plus faible que dans les entre-nœuds immédiatement voisins. Cette différence, chez les trois plantes examinées, est d'environ la moitié, en moins, dans le premier nœud, par rapport au premier entre-nœud, habituellement peu riche en glucides ; mais, dans l'échantillon de Blé n° 2, où le second nœud a aussi été étudié, on voit que sa teneur totale en glucides n'atteint pas plus du tiers de celle du second entre-nœud.

b. La proportion relative du saccharose est constamment plus forte dans les nœuds que dans les entre-nœuds immédiatement voisins (1). Inversement, lorsqu'il y a des lévulosides, leur taux relatif est toujours plus faible dans les nœuds que dans les entre-nœuds.

Dans les échantillons étudiés, l'augmentation du pourcentage relatif de saccharose, fort variable suivant les cas, n'est jamais inférieure à un tiers et oscille autour de la moitié en plus de celui des entre-nœuds. Quant à la diminution du taux relatif des lévulosides, on ne peut guère en donner ici une valeur moyenne, mais on voit qu'elle arrive ordinairement à un tiers au moins du pourcentage correspondant des entre-nœuds immédiatement voisins.

A la base des tiges de Fromental, on retrouve des différences analogues, plus marquées en ce qui concerne le contingent glucidique total ; un peu moins, mais toujours dans le même sens que pour la partie supérieure, au point de vue de la répartition des éléments glucidiques. Quant à la Canne à sucre, à maturité, c'est surtout par le contingent glucidique

(1) C'est ce que connaissent bien les enfants de la campagne, qui apprécient le goût sucré de l'axe nodal des jeunes Graminées, en brisant ce dernier au niveau du premier nœud, où il reste charnu et tendre presque jusqu'à l'époque de la floraison.

total, moindre aux nœuds qu'aux entre-nœuds, que se différencient chez elle ces deux parties de la tige (1).

Au point de vue physiologique, ces différences paraissent pouvoir comporter les explications suivantes :

a. La diminution du contingent glucidique total, au niveau des nœuds de la partie supérieure, correspond vraisemblablement à la richesse en eau des tissus mous du nœud (bourrelet et axe nodal), qui en augmente le poids frais. A la base des tiges ou dans la Canne à sucre, c'est sans doute l'abondance des tissus fibreux (plancher nodal), toujours pauvres en glucides, qui est responsable de la même diminution.

b. Quant à la pauvreté des nœuds en lévulosides et à leur richesse correspondante en saccharose, par rapport aux entre-nœuds, on peut n'y voir qu'un corollaire de la loi de MAQUENNE, comme pour la distribution générale des glucides le long des tiges entières, le taux relatif des principes à grosse molécule diminuant, ordinairement, pour faire place aux glucides moins condensés, lorsque s'abaisse le total du contingent glucidique. C'est ainsi qu'on expliquera, par exemple, la diminution de la teneur en principes lévogyres au niveau des nœuds de la base des tiges de Fromental. Mais pour les nœuds fonctionnels de la partie supérieure des chaumes, où le bourrelet nodal, comme on l'a vu plus haut, est constamment le siège d'une forte turgescence, on comprend que celle-ci implique encore une augmentation de la proportion relative du saccharose et des sucres réducteurs, et une diminution de la teneur en lévulosides, et cet effet vient sans doute s'ajouter au précédent.

En ce qui concerne les saccharifères, nous avons vu que l'amidon y est fréquent au niveau des nœuds ; on peut le considérer, au même titre que les lévulosides, comme un produit de condensation locale susceptible de se dépolymériser, le cas échéant, pour rétablir l'équilibre des pressions osmotiques.

(1) Aussi les Cannes trop noueuses, à la fois plus difficiles à broyer et moins riches en sucre, sont-elles toujours dépréciées dans les plantations.

En résumé, on voit que l'analyse séparée des nœuds et des entre-nœuds permet de constater, au niveau des premiers, l'existence d'une discontinuité dans la distribution des glucides le long de la tige. Cette discontinuité correspond évidemment aux caractères spéciaux, à la fois morphologiques et physiologiques, de ces organes.

D'une manière générale, on remarque dans les nœuds une diminution de leur teneur totale en glucides et une augmentation de la proportion relative de saccharose, aussi bien à la partie supérieure de la tige, où le nœud morphologique s'accompagne d'annexes provenant de la gaine et de la base de l'entre-nœud supérieur, qu'à la partie inférieure des chaumes, où le nœud est réduit à la cicatrice foliaire et au plancher fibreux sous-jacent.

III. — GLUCIDES DES ORGANES VIVACES.

Les Graminées se perpétuent par des organes variés, ordinairement dérivés de la tige (pseudo-bulbes, constitués par l'entre-nœud inférieur épaissi, comme chez *Phleum pratense*; rhizomes allongés, comme chez *Agropyrum repens*; tubercules à entre-nœuds renflés et nœuds en étranglements, comme chez *Arrhenatherum bulbosum*, dénommé, à cause de leur aspect, Avoine à chapelets; stolons feuillés, qui s'enracinent pour donner de nouvelles tiges fertiles, comme chez *Agrostis alba*; simples touffes à souche peu différenciée, comme chez *Arrhenatherum elatius*, etc.) (1), et qui sont souvent le siège d'une accumulation plus ou moins importante de glucides. Contrairement à ce qui a lieu à la base des chaumes fertiles, où les glucides emmagasinés ne subsistent que durant une courte période, on les voit ici persister avec des taux élevés à peu près toute l'année, d'où le nom de

(1) On pourrait encore ajouter à cette liste, qui ne saurait être limitative, outre les chaumes dressés de la Canne à sucre, les touffes gazonnantes à rhizomes très courts de *Dactylis glomerata*; les pousses feuillées à écailles charnues, formées par la gaine des feuilles, de *Festuca spadicea*, comparables à de vrais bulbes écailleux; les bulbilles des Pâturins vivipares; les tiges stériles dressées de *Festuca pratensis*, etc.

« réserves » souvent appliqué à ces substances, et d' « organes à réserves », à ces parties vivaces de la plante.

J'étudierai d'abord le rythme de la formation et de la disparition du contingent glucidique des organes vivaces ; puis l'action des diastases hydrolysantes, agents habituels de la transformation des glucides condensés.

A. Formation et disparition des glucides des organes vivaces. — Les espèces étudiées ci-contre (Tab. VII) appartiennent toutes au groupe des lévulifères, plus nombreuses que les saccharifères sous nos climats, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, et aussi plus variées comme contingent glucidique, puisqu'elles renferment à la fois du réducteur, du saccharose et des lévulosides.

On peut considérer l'*Agropyrum repens* comme représentant le cas normal, le plus fréquent chez les Graminées lévulifères vivaces : le rhizome accumule des glucides abondants, particulièrement sous forme de lévulosides, et c'est en automne ou au début de l'hiver que la concentration totale du contingent glucidique y est le plus élevée. On remarque qu'au mois de juin, lorsque la base des chaumes est presque aussi riche en glucides que le rhizome en novembre, ce dernier, analysé le même jour sur le même lot de plantes, est notablement moins bien pourvu à cet égard ; comme si la plus grande part des glucides produits alors se dirigeait de préférence vers la tige fertile, les provisions des organes souterrains ne se reconstituant que plus tard, grâce à l'activité des feuilles radicales, qui subsistent et continuent d'assimiler activement pendant toute l'arrière-saison, tandis que les chaumes se dessèchent après avoir porté fruit.

Au cours de l'hiver, le contingent glucidique accumulé dans les organes vivaces diminue peu à peu, consommé dans les phénomènes respiratoires, comme on le voit par les analyses successives d'un même lot de tubercules d'Avoine à chapelets, conservés en stratification. Je dois ajouter, d'ailleurs, que c'est là un cas limite, car, dans la nature, il subsiste toujours quelques feuilles qui continuent à accomplir au cours de l'hiver leur fonction glucidogénétique, compen

sant ainsi, dans une certaine mesure, les pertes subies.

L'analyse des stolons d'*Agrostis alba* nous montre un exemple des concentrations élevées que peuvent acquérir les glucides dans les organes vivaces (1). Le fait est d'autant plus remarquable que l'aspect extérieur de ces tiges rampantes, grêles et filiformes, ne paraît nullement indiquer une tubérisation. Signalons aussi, d'autre part, qu'à l'inverse des tiges normales, dont la région la plus riche en glucides se trouve à la base, c'est ici le sommet qui en est le plus abondamment pourvu.

Un cas assez particulier nous est fourni par le Fromental (*Arrhenatherum elatius*), dont la souche persistante est peu développée et se détruit en partie au cours de l'hiver. Au moment de la floraison, elle est, comme chez le Chiendent, moins riche en glucides que la base des chaumes ; mais elle n'en accumule pas ensuite, et nous la retrouvons en octobre, munie seulement d'un faible contingent glucidique. Ce n'est qu'à la reprise de la végétation, après la formation des nouvelles feuilles, que les glucides recommencent à y affluer.

Lorsque les jeunes pousses se développent, en puisant dans le rhizome les glucides nécessaires à l'édification de leurs tissus, il est classique de n'y voir apparaître, au début, que du réducteur et du saccharose (Composées à inuline, Iris, etc.), les principes lévogyres ne se montrant dans la tige que plus tard, quand les feuilles caulinaires sont en pleine activité. Nous observons ainsi le contraste, chez *Baldingera arundinacea*, du rhizome nettement lévulifère, avec les pousses dépourvues de lévulosides.

B. Action des diastases sur le contingent glucidique des organes vivaces. La présence de diastases hydrolysantes, dans les organes où se rencontre un abondant contingent glucidique, a été souvent considérée par les auteurs comme

(1) Ces concentrations paraissent comparables à celle du saccharose dans la Canne à sucre ; mais le rendement en stolons par pied, ou par surface de terrain occupée, est évidemment beaucoup trop réduit pour en permettre l'exploitation.

TABLEAU VII

Glucides des organes vivaces.

Noms des espèces.	Organes analysés.	Dates.	[v. l.]	[v. s.]	P. 100 d'org. frais.				P. 100 de T.		
					T.	R.	S.	L.	ξ.	τ.	λ.
<i>Baldingera arundinacea</i> (l.)	Rhizomes	fv. ms.	— 80°	— 64°	4,35	0,05	1,35	2,95	1	31	68
	Pousses.	ms.	— 22° + 48°	— 74° — 15°	3,57 1,42	0,06 0,26	0,65 1,16	2,86 0	2 18	49 82	79 0
	Entiers.	oc.	— 40°	— 92°	21,92	0,22	1,43	20,27	1	7	92
<i>Agrostis alba</i> (l.)	Stolons.	jv.	— 30° — 35° — 33°	— 78° — 81° — 85°	19,85 15,43 15,05	0,45 0,53 0,28	2,45 0,70 1,67	16,95 14,20 13,10	2 3 2	42 5 11	86 92 87
	Tige, base	jn.	— 23°	— 71°	12,40	0,92	2,30	9,18	7	18	75
	Souche	oc.	— 35° — 21° — 18°	— 75° — 70° 61°	9,40 2,63 4,56	0,56 0,14 0,63	0,86 0,43 1,03	7,98 2,06 2,90	6 5 14	9 16 23	85 79 63
<i>Arrhenatherum bulbosum</i> (l.)	Tubercules (en stratification)	oc. no. dé. fv.	— 35° — 36° — 35° — 32°	— 83° — 82° — 78° — 82°	15,90 13,55 11,55 9,36	0,93 1,43 1,40 0,90	1,93 1,54 1,20 1,64	13,04 10,58 8,95 6,82	6 10 12 10	12 11 10 18	82 79 78 72
	Tige, base	jn.	— 37°	— 76°	12,42	0,65	0,97	10,80	5	8	87
	Rhizomes	no. dé.	— 39° — 38° — 37°	— 79° — 85° — 84°	7,88 13,40 13,50	0,44 0,23 1,30	0,74 1,57 0,35	6,70 11,60 11,85	6 2 10	9 12 3	85 86 87
<i>Agropyrum repens</i> (l.)	Rhizomes	no. dé.	— 37°	— 84°	13,50	1,30	0,35	11,85	10	3	87

une indication du rôle de « réserves » que joueraient ces substances dans la plante, les ferments permettant aux tissus d'utiliser les glucides condensés, après leur transformation en sucres à faible poids moléculaire.

C'est ainsi que V. HARLAY [64], ayant constaté que le suc non bouilli des pousses blanches d'Avoine à chapelets se montre capable de faire subir un commencement d'hydrolyse à la graminine extraite des tubercules, en conclut à la nature de « substance de réserve » de ce principe lévogyre.

J'ai répété l'expérience, en opérant sur l'extrait même des tubercules et parallèlement avec la sucrase de Levure, dans les conditions suivantes :

Les tubercules, recueillis en octobre, ont été aussitôt émondés, broyés et triturés rapidement à l'eau froide, puis passés sur filtre, pour obtenir l'*extrait naturel*, qu'on amène à un volume connu en y ajoutant les eaux de lavage. L'analyse effectuée à ce moment, comparativement avec un extrait total, obtenu à chaud suivant la méthode habituelle, montre que la composition des deux extraits est très sensiblement équivalente, le premier renfermant environ 85 p. 100 du total des glucides de l'extrait à chaud.

L'extrait naturel est alors divisé en plusieurs portions, qui seront abandonnées sous toluène, à l'étuve à $+ 35^{\circ}$, et sur lesquelles on effectuera simultanément, de temps à autre, des prélèvements pour doser les sucres réducteurs.

On a ainsi préparé cinq portions : 1^o extrait naturel ; 2^o le même bouilli ; 3^o le même déféqué au sous-acétate de plomb ; 4^o extrait naturel additionné de sucrase (5 p. 100) ; 5^o le même bouilli et additionné de la même proportion de sucrase. Les prélèvements ont été effectués au bout de deux, douze, vingt-trois, trente-trois et soixante-dix jours.

Les résultats obtenus sont exprimés ci-dessous, en glucides hydrolysés p. 100 de glucides hydrolysables contenus dans l'extrait naturel initial.

Hydrolyse de l'extrait naturel des tubercules d'Avoine à chapelets (en glucides hydrolysés p. 100 de contingent hydrolysable).

	Prélèvements effectués après (en jours).				
	2 jours.	12 jours.	23 jours.	33 jours.	70 jours.
Extrait naturel, sans addition ..	7	17	20	25	38
— — bouilli	0	0	0	0	0
— — déféqué	0	0	0	0	0
— — + sucrase	46	82	89	96	100
— — bouilli + sucrase.	41	87	93	98	100

L'extrait naturel renferme donc une diastase hydrolysante, qui diffuse en même temps que le suc même des

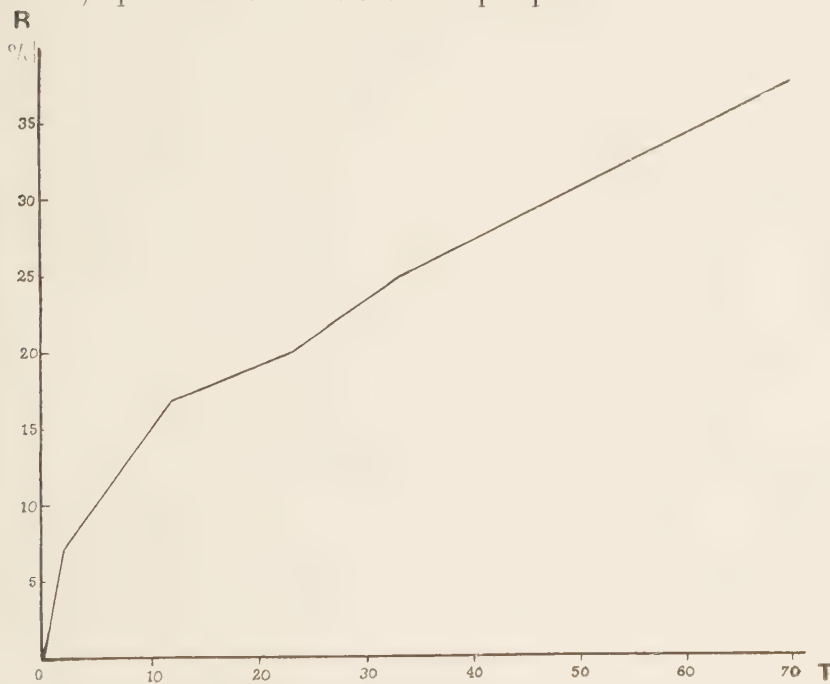


Fig. 7. — Hydrolyse spontanée de l'extrait naturel des tubercules d'Avoine à chapelets.
— En abscisses : T = temps en jours. En ordonnées : R p. 100 = hydrolysé p. 100 d'hydrolysable.

tubercules, et dont l'action, quoique assez lente, porte aussi bien sur le lévuloside (graminine) que sur le saccharose. Bien que l'expérience ait été interrompue avant qu'elle fût parve-

nue à son terme, nous voyons, en effet, que la fraction hydrolysée (38 p. 100) est nettement supérieure à la teneur en saccharose p. 100 d'hydrolysable (environ 13 p. 100).

De plus, si l'on dresse la courbe de l'hydrolyse spontanée de l'extrait naturel, d'après ces données (fig. 7), on voit qu'elle présente deux parties bien différentes : jusqu'à douze jours, elle s'élève rapidement, jusqu'à atteindre 17 p. 100 du total hydrolysable ; puis l'hydrolyse se poursuit à partir de ce moment, avec une vitesse moindre mais constante, jusqu'à la fin de l'expérience. On peut donc en conclure, d'une part, que l'hydrolyse a porté successivement sur deux glucides différents (saccharose, jusqu'à 13 p. 100 ; ensuite, lévuloside) ; d'autre part, qu'elle se serait continuée jusqu'à épuisement du glucide lévogyre, s'il n'avait été mis fin à son action, comme on peut en juger par la constance de la vitesse d'hydrolyse. (Cf. A. CHAUDUN [24].)

On remarquera, d'autre part, que la sucrase, seule ou en présence de la diastase propre des tubercules, se montre, elle aussi, capable d'hydrolyser la totalité du contingent glucidique, beaucoup plus rapidement, d'ailleurs, à la dose employée, que l'enzyme du suc frais. Elle n'agit donc pas seulement sur le saccharose, mais encore sur le lévuloside.

Pour mettre en évidence son action successive sur les deux types de glucides, il faut faire des prélèvements à intervalles plus rapprochés, à cause de la vitesse plus grande de la transformation réalisée. J'ai ainsi obtenu les résultats suivants en traitant par la sucrase un extrait à chaud de la base des tiges d'*Arrhenatherum elatius*, dont les glucides se montrent hydrolysables par cette diastase.

Hydrolyse, par la sucrase, de l'extrait d'*Arrhenatherum elatius*.

Déviatiou initiale : — 3°,66 ; réducteur initial : 3,50 ; contingent glucidique hydrolysable : 4,15 p. 100 d'extrait ; température : + 16°.

Temps en heures	1	3	5	7	9	12	24	72	124
Hydrolysé p. 100 d'hydrolysable . . .	5	16	7	8	9	10	12	18	25
Indice global de réduction	608	600	605	605	635	650	655	775	790
élémentaire de réduction . . .				600	1 000	1 000		1 100	

Il ne s'agit ici encore que d'un début d'hydrolyse ; mais, comme elle a été suivie à la fois au polarimètre et par les dosages de sucres réducteurs, cela a permis de calculer les indices de réduction correspondant à chaque prise d'essai. L'*indice global* (indice de réduction défini plus haut : cf. *Technique*) s'obtient par le rapport du réducteur formé à l'écart des déviations observées depuis le début de l'expérience ; l'*indice élémentaire*, par le rapport des différences obtenues entre deux prélèvements successifs (ce dernier étant évidemment

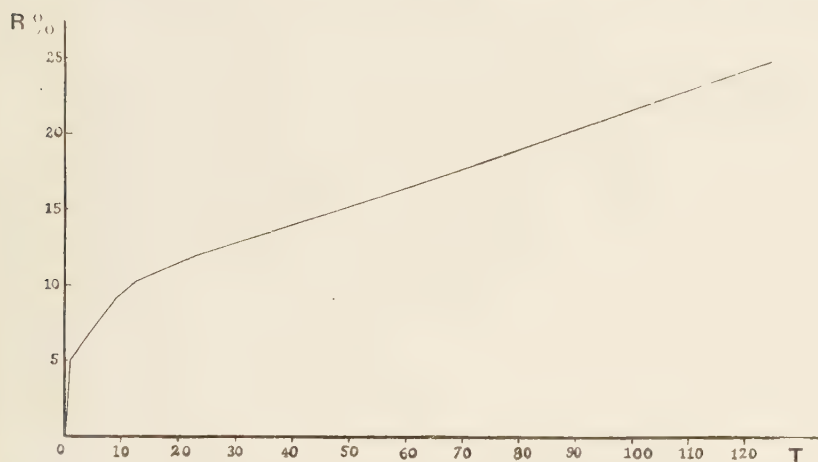


Fig. 8. — Hydrolyse, par la sucrase, de l'extrait d'*Arrhenatherum elatius*. — En abscisses : T = temps en heures. En ordonnées : R p. 100 = hydrolysé p. 100 d'hydrolysable.

d'un maniement plus délicat à cause de la petitesse des nombres à comparer, entraînant une plus forte erreur relative).

Or on voit que l'indice global, d'abord voisin de 600, qui correspond à celui du saccharose à la température indiquée, s'élève notablement à partir du cinquième prélèvement, en même temps que l'indice élémentaire passe de 600 à 1 000. Ceci montre nettement la dualité d'action de la sucrase, sur les deux fractions du contingent hydrolysable de l'extrait de Fromental.

On aperçoit aussi sur la courbe (fig. 8), comme dans le cas précédent, une inflexion au voisinage du point où se produit le changement d'indice de réduction ; de même, la vitesse

constante dans la seconde partie de l'expérience indique que l'hydrolyse se poursuivrait normalement jusqu'à transformation complète du contingent glucidique.

Une expérience semblable, effectuée sur l'extrait à chaud de la base des tiges de *Bromus sterilis*, a donné des résultats tout à fait analogues ; la courbe (fig. 9) est ici plus complète et commence à s'infléchir vers la fin, l'hydrolyse ayant duré plus longtemps, et atteint une proportion plus élevée du contingent hydrolysable, ce qui entraîne le ralentissement de l'action diastasique.

Hydrolyse, par la sucrase, de l'extrait de *Bromus sterilis*.

Déviati on initiale : — 1°,83 ; réducteur initial : 0,62 ; contingent glucidique hydrolysable : 3,85 p. 100 d'extrait ; température : + 16°.

Temps en heures	1	2	3	5	10	24	48	72	120	312
Hydrolysé p. 100 d'hydrolysable...	5	8	10	13	19	28	37	41	45	72
Indice global de réduction	605	610	630	660	730	730	795	790	800	830
— élémentaire de réduction ..		600		790			920			910

Mais on obtient un résultat tout différent lorsqu'on traite par la sucrase un extrait de tiges ou de rhizomes de Chiendent (*Agropyrum repens*), ou encore d'*Hordeum bulbosum* ; dans ce cas, l'hydrolyse s'arrête rapidement et ne porte que sur le saccharose, en laissant intact le contingent hydrolysable lévogyre. Nous allons voir, dans le chapitre suivant, que le lévuloside du Chiendent ou de l'Orge bulbeuse est, en effet, de nature différente de celui de l'Avoine à chapelets et ne se laisse pas attaquer par la sucrase, tandis que ce dernier s'hydrolyse entièrement sous l'action de ce ferment.

J'ai indiqué plus haut l'intérêt de cette constatation, en raison de la fréquence de la sucrase chez les organismes, tandis que la plupart des lévulosides sont difficilement utilisables, à cause de la rareté des ferments capables de les hydrolyser. (Cf. V. ESTIENNE [59].)

*
* * *

En résumé, l'étude du contingent glucidique des organes vivaces chez les Graminées lévulifères nous montre que les

glucides, parmi lesquels dominent les lévulosides, s'y accumulent, en général, plus tardivement que dans la tige et peuvent atteindre, à l'arrière-saison, des concentrations très élevées (comparables, si l'on ne tient pas compte du rendement cultural, à celle du saccharose dans la Canne à sucre). Cependant, chez certaines espèces, dont la souche est peu

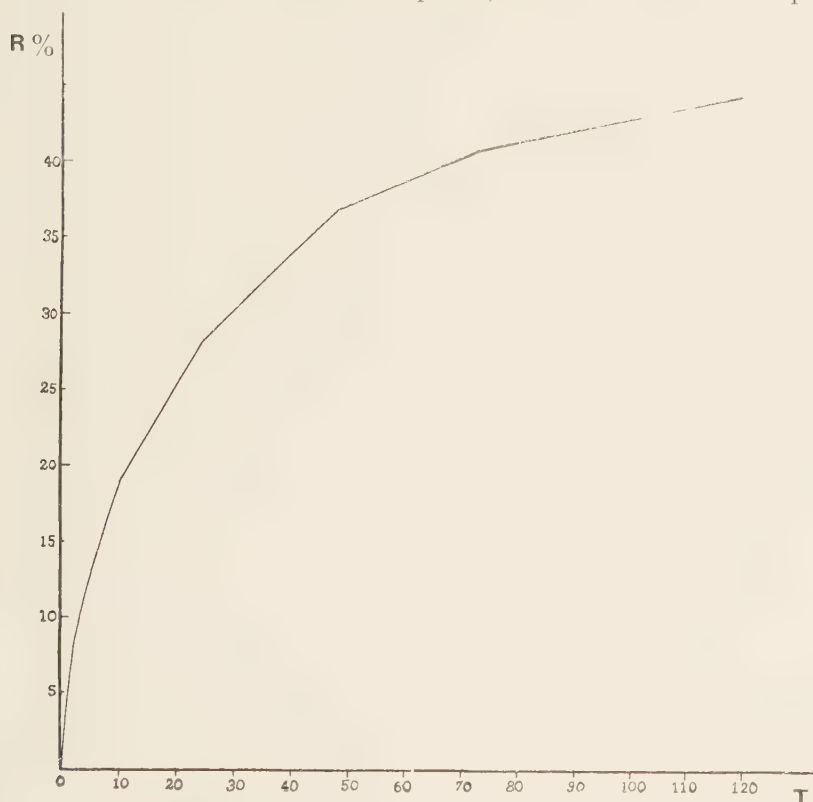


Fig. 9. — Hydrolyse par la sucrase de l'extrait de *Bromus sterilis*. En abscisses : T = temps en heures. En ordonnées : R p. 100 = hydrolysé p. 100 d'hydrolysable.

développée, il ne s'y rencontre, après la période de la floraison, qu'un contingent glucidique fort peu abondant (Fromental).

L'hydrolyse des glucides condensés peut se produire spontanément, sous l'action des diastases renfermées dans les tissus de la plante. Cette action porte successivement sur le saccharose et sur les glucides lévogyres hydrolysables, comme on peut s'en rendre compte par la différence des vitesses de transformation.

Dans un certain nombre de cas, l'hydrolyse peut être accélérée, ou même reproduite après destruction des diastases propres des tissus, par l'addition de sucrase de Levure, qui se montre capable de saccharifier la totalité du contingent glucidique de diverses espèces lévulifères, telles que l'Avoine à chapelets, le Fromental, les Bromes, etc. Comme dans le cas de l'hydrolyse spontanée, la vitesse de transformation du saccharose est plus grande que celle de l'hydrolyse des lévulosides ; on peut aussi contrôler l'action successive du ferment sur les deux sortes de glucides, par la différence des indices de réduction, celui des glucides lévogyres étant beaucoup plus élevé que celui du sucre de canne.

Mais il est à remarquer que, chez d'autres Graminées lévulifères, telles que le Chiendent rampant et l'Orge bulbeuse, l'hydrolyse par la sucrase ne porte que sur le saccharose, et les lévulosides restent inattaqués. Ces principes lévogyres paraissent donc différents de ceux des espèces précédentes, comme on le verra plus loin.

IV. — GLUCIDES DES GRAINS.

Aussitôt la fécondation opérée, on voit se produire vers les grains un afflux important de glucides, qui se condensent activement en amidon dans l'albumen des caryopses en formation, jusqu'à y atteindre des taux souvent très élevés, comme c'est le cas chez les Céréales.

Mais cette accumulation est si rapide et si intense qu'il faut, pour en suivre toutes les phases, effectuer des prélèvements presque quotidiens, comme l'a fait BELVAL pour les Céréales. L'étude des Graminées non cultivées, et surtout des « mauvaises herbes », est malheureusement beaucoup plus difficile, à cause de la dispersion et du peu d'homogénéité des exemplaires de chaque espèce à étudier.

Aussi ne chercherai-je ici qu'à montrer par quelques exemples, empruntés aux saccharifères et aux lévulifères, les grandes lignes de l'évolution du contingent glucidique chez les grains.

TABLEAU VIII

Glucides des grains.

	État des grains.	[α_1].	[α_2].	Contingent glucidique soluble.				P. 100 de T.			Ami- don. A.
				T.	R.	S.	L.	φ .	σ .	λ .	
<i>Phragmites commu- nis</i> (s)	très jeunes	+ 51°	— 24°	1,12	0,18	0,94	0	16	84	0	2,00
<i>Baldingera arundi- nacea</i> (l)	mûrs	+ 50°	— 18°	0,63	0,06	0,57	0	10	90	0	33,00
<i>Arrhenatherum ela- tius</i> (l)	laiteux	+ 30°	— 10°	1,64	0,38	0,80	0,46	23	49	28	8,80
		+ 35°	— 28°	0,82	0,25	0,35	0,22	30	43	27	10,60
<i>Bromus sterilis</i> (l)...	formés gros	— 16°	— 65°	10,40	0,40	2,30	7,70	4	22	74	2,10
		— 9°	— 71°	3,01	0,16	0,67	2,18	5	23	72	3,60
<i>Bromus mollis</i> (l)...	âgés	— 11°	— 54°	5,95	0,95	0,80	4,20	16	13	71	5,30
<i>Agropyrum repens</i> (l)	jeunes	0°	— 40°	0,70	0,30	0,24	0,16	43	35	22	6,10
Mais [5]		0°	— 17°	4,67	3,76	0,91	0	80	20	0	2,38
Avoine [5]		+ 5°	— 56°	3,84	0,67	1,41	1,76	17	37	46	16,00
Seigle [5]		— 17°	— 67°	11,22	0,81	2,13	8,28	7	19	74	2,61
Orge [5]		— 2°	— 41°	2,31	0,70	0,52	1,09	30	23	47	26,25

On ne rencontre jamais, chez les saccharifères, que du saccharose et du réducteur à côté de l'amidon. Dans le grain en voie de formation, on constate régulièrement l'absence de dextrosides, aussi bien chez ces espèces que chez les lévulifères. Mais les glucides solubles perdent bien vite, en présence de l'accumulation intensive de l'amidon, l'importance qu'ils pouvaient avoir au début parmi les réserves totales de l'albumen, et ne constituent plus, lorsque le grain mûrit, qu'une proportion relativement faible des glucides emmagasinés dans la semence.

Quant aux lévulifères, leurs grains renferment habituellement, au moins dans les premières périodes de leur développement, une certaine proportion de lévulosides, dont le pourcentage présente un maximum au cours de la phase «laiteuse», pour décroître ou même disparaître entièrement à mesure

que s'effectue la maturation. C'est ainsi que, parmi les Céréales, le Blé présente encore de la lévosiue, à maturité, tandis que l'Avoine en est dépourvue, ainsi que l'ont montré TANRET [113], puis BELVAL [5]. On trouverait ici, par exemple, dans la première catégorie, le Chiendent rampant ; dans la seconde, *Balclingera arundinacea*, etc.

Mais une place à part doit être réservée au cas des Bromes, dont les grains jeunes ne passent pas par la phase « laiteuse » qu'on observe chez les autres Graminées, phase caractérisée par la formation précoce des granules amylacés, au sein des tissus encore mous et fortement chargés d'eau.

Chez les Bromes, au contraire, le grain jeune est corné, translucide, riche seulement en principes lévogyres, et ce n'est que lorsqu'il a presque atteint sa taille définitive que l'amidon commence à se montrer dans l'albumen, en débutilant par la périphérie.

Dans toutes les espèces où on les rencontre, la présence des lévulosides dans les grains pose d'ailleurs un double problème, qui ne semble guère avoir reçu de solution jusqu'ici.

Le premier problème se rapporte à leur formation même, qui ne résulte pas, comme on aurait pu le croire, du simple transport des glucides de la tige, car nous avons vu que les principes lévogyres sont de moins en moins abondants dans le chaume à mesure qu'on approche du sommet (ils sont souvent même complètement absents dans le rachis ou l'axe de l'inflorescence). Ils doivent donc prendre naissance par une élaboration sur place, à partir du réducteur ou du saccharose, dans les tissus mêmes de l'ovule. Mais sous quelles influences apparaissent-ils, par quel mécanisme et dans quelle partie du caryopse en voie de développement? Autant de questions dont l'étude approfondie nécessiterait de longues recherches (1).

Le second problème est relatif à leur rôle physiologique, c'est-à-dire à l'usage que peuvent faire de ces substances les

(1) On trouve de même, chez d'autres plantes, comme la Jacinthe (COLIN et BELVAL [36]) ou certains Iris (AUGEM [3]), des lévulosides qui apparaissent temporairement dans les tissus de la graine, en s'y formant sur place, comme chez les Graminées, tandis que les organes adjacents (capsules, bourrelets placentaires) n'en renferment pas trace.

organes où elles se forment. On se l'explique assez difficilement, car, s'il ne s'agit que de la régulation des pressions osmotiques, la transformation en amidon ou le maintien d'une partie du contingent glucidique à l'état de sucres moins condensés (saccharose, réducteur) pourraient évidemment suffire à l'assurer, sans qu'il fût besoin de recourir à la formation de lévulosides. Mais leur présence transitoire est peut-être plutôt en rapport avec les phénomènes d'utilisation élective des hexoses, mis en lumière par MOLLIARD [84, 86] à propos de la nutrition du *Sterigmatocystis nigra*, et, chez les plantes supérieures, par LINDET [74], COLIN [28], etc. Les tissus embryonnaires, en voie de multiplication rapide, doivent avoir, en effet, tendance à consommer de préférence le fructose, dont les lévulosides leur fournissent une source abondante, et cette utilisation rendrait compte, en même temps, de la disparition plus ou moins complète des principes lévogyres dans les grains mûrs.

Il est à noter, d'autre part, que les grains sont les seules parties de la plante où l'on ait rencontré, jusqu'à présent, chez les Graminées, des lévulosides en même temps que de l'amidon. Dans les tiges ou dans les rhizomes des espèces lévulifères, on n'observe pas trace de granules amylicés (tout au moins chez aucune des espèces étudiées ici). Il n'en est pas de même dans d'autres familles végétales (Liliacées, Iridées, etc.), où l'association de l'amidon et des glucides lévogyres dans les organes vivaces est, au contraire, assez fréquente.

* * *

En résumé, le contingent glucidique soluble des grains se montre habituellement différent suivant que les Graminées dont il s'agit appartiennent au groupe des saccharifères ou à celui des lévulifères. Les premières ne contiennent, à côté de l'amidon, que du réducteur et du saccharose. Chez les secondes, il vient s'ajouter à ces éléments des principes lévogyres, qui apparaissent surtout dans les grains jeunes, puis diminuent d'importance et peuvent même manquer complètement chez certaines espèces, lorsque s'accomplit la maturation.

Un cas particulier est présenté par les Bromes, dont les grains ne passent pas par la phase laiteuse au début de leur développement, mais restent longtemps cornés, sans amidon, et riches seulement en lévulosides, à peu près jusqu'à ce que les caryopses aient atteint leur taille définitive.

Quelles que soient les espèces étudiées, ce n'est que dans les grains qu'on a pu observer jusqu'ici la présence simultanée de lévulosides et d'amidon. Ces principes lévogyres ne résultent d'ailleurs pas du transfert pur et simple de ceux de la tige, mais d'une élaboration sur place, dans les tissus de l'ovule. Quant à leur rôle, qui paraît essentiellement transitoire, il ne semble pas pouvoir être défini encore avec certitude.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE QUELQUES LÉVULOSIDES DES GRAMINÉES

Les auteurs ont créé des noms variés (Cf. *Historique*) pour désigner les lévulosides extraits par eux de diverses Graminées : triticine (1), graminine, phléine, lévosine, sécalose, etc. Mais il est à remarquer que les ouvrages modernes (2) ne les citent jamais qu'en formulant les plus expresses réserves sur la spécificité ou les différences intrinsèques de ces principes immédiats. Il n'est même pas rare de voir assimiler ces derniers, dans leur ensemble, aux polyoses lévogyres rencontrés par ailleurs chez diverses Monocotylédones : irisine, scilline (sinistrine), etc.

Que cette tendance à l'unification représente un souvenir de l'ancienne conception de la « substance lévogyre des Monocotylédones » (3), qui a longtemps été en vogue, ou qu'elle

(1) J'ai rappelé plus haut le caractère contraire aux règles de la Nomenclature actuelle des dénominations en *ine* appliquées à des glucides complexes. La désinence *oside* aurait été tout indiquée, mais elle est déjà couramment usitée pour la désignation des hétérosides (glucosides) : amygdaloside, monotropitoside, etc. Il m'a donc paru nécessaire, pour éviter les confusions, et sur le conseil de M. GABRIEL BERTRAND, de donner aux glucides qui nous occupent une terminaison rappelant que ce sont des *holosides*. J'avais cru pouvoir employer ce dernier mot comme suffixe en supprimant l'*h* (à l'exemple de nombreux termes d'usage courant, tels que glycémie, hémorragie, anode, électrode, erpétologie, olographe), et l'on verra ainsi écrit, dans tout ce chapitre, *graminoloside*, *triticoloside*, *phléoloside*. Mais il ressort d'un entretien obtenu avec le même auteur, au cours de l'impression de ce travail, que c'est la terminaison *holoside* elle-même, qu'il aurait fallu adopter. (Cf. *Mannoholoside* [9].) L'impression était malheureusement trop avancée pour qu'il me fût possible de modifier, dans toutes les pages qui suivent, les noms de ces lévulosides. On voudra donc bien lire, au lieu des termes cités ci-dessus, les nouvelles expressions : **graminoholoside**, **triticoholoside**, **phléoholoside**, toutes les fois qu'on les rencontrera. On sera ainsi entièrement d'accord avec les décisions adoptées, sur l'initiative de M. le professeur Gabriel BERTRAND, par la Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie biologique.

(2) Cf., par exemple, MAQUENNE [79], CZAPEK [48], TOLLENS [117], BEILSTEIN [4], etc.

(3) Cf., par exemple, KELLER [68], WALLACH [121], TOLLENS [117], etc.

soit fondée sur une légitime prudence, après des démonstrations comme celles de la non-existence spécifique de la lévuline (DE VILLE et JOULIE [119], que POPP [94] appelait synanthrose, et où TANRET [114] fit voir un simple mélange de saccharose et de synanthrine), ou des diverses inulines, considérées comme distinctes par les anciens auteurs (1), elle se trouve en opposition avec les résultats de certaines observations rapportées plus haut (Voir les chapitres précédents), en ce qui concerne les glucides lévogyres des Graminées. Aussi m'a-t-il paru nécessaire de préparer à l'état pur, pour les étudier comparativement, un certain nombre de ces lévulosides.

On peut noter, en effet, que, bien loin de réduire la liste des principes lévogyres spécifiques des Monocotylédones, les travaux les plus récents et les plus consciencieux ne font au contraire que l'allonger sans cesse (2).

Voyons d'abord quelles sont les caractéristiques attribuées par les auteurs aux lévulosides des Graminées.

J'ai réuni ci-dessous un aperçu des données (valeurs moyennes ou approchées, pour simplifier) publiées dans les divers travaux en ce qui concerne le pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D$; le point de fusion, F; le poids moléculaire, M (par la cryométrie); la solubilité, Σ (p. 100 parties d'eau), de ces glucides.

On remarquera que les valeurs indiquées diffèrent souvent, pour un même lévuloside, suivant les auteurs ou les mémoires successifs, ce qui paraît justifier les réserves exprimées, comme on vient de le voir, sur la légitimité de leur distinction.

(1) Cf. MAQUENNE ([79], p. 773).

(2) Cf., par exemple, CHEVASTELON [25] (principes lévogyres inuloïdes, différents entre eux, de l'Ail, de l'Échalote et de l'Oignon); G. TANRET [116] (asparagose et pseudo-asparagose de l'Asperge); COLIN et BELVAL [36] (spécificité de la scilline); COLIN et NEYRON [43] (lévuloside à petite molécule de l'Asphodèle); AUGER [3] (lévulosides des Iris : irisine et lévulosides spéciaux à l'*Iris fatidissima*), etc...

TABLEAU IX

Aperçu des données publiées par les auteurs sur les lévulosides des Graminées.

Noms des lévulosides. (1)	Noms des auteurs.	[α] _D .	F.	M.	Σ.
Lévosine du Seigle.	TANRET [113].	— 36°	+ 150°	652	∞
Triticoside (tri- ticine) d' <i>Agropyrum repens</i> ..	MÜLLER [88].	— 50°	+ 150°		∞
	REIDEMEISTER [98].	— 43° ₆			Tr.sol.
	Ekstrand et JOHANSON [55].	— 41° ₁			
	Ekstrand et MAUZELIUS [57].	— 41° ₇	+ 160°	914	∞
	KELLER [68] ⁹	— 50°			
Graminine (2) de <i>Trisetum alpestre</i>	Ekstrand et JOHANSON [56].	— 38° ₉	+ 209°		22,8
	Ekstrand et MAUZELIUS [57].	— 44° ₅	+ 220°	1357	
Graminoloside (2) (graminine) d'Avoine à cha- pelets	HARLAY [64].	— 44° ₇	+ 212°		
	ISSOGLIO [66].	— 38° ₆	+ 208°		32,38
Phléoloside (3) (phléine) de <i>Phleum pratense</i>	Ekstrand et JOHANSON [55].	— 48° ₁	+ 215°		3,26
	Ekstrand et MAUZELIUS [57].	— 47° ₉	+ 215°	2683	
Phléine (3) de <i>Baldingera arundinacea</i> ...	Ekstrand et JOHANSON [55].	— 48° ₉	+ 205°		2,96

Identiques ou non, ce sont évidemment, d'après ces données, des principes très voisins, et qu'il sera malaisé de distinguer.

(1) Les anciens noms en *ine* seront conservés provisoirement pour les lévulosides que je n'ai pas eu l'occasion de préparer ; les autres s'en distingueront par la désinence *oloside*, (ou plutôt *holoside*, cf. note 1, p. 67).

(2) On sait (Cf. *Historique*) que le nom de graminine a été attribué successivement à trois principes immédiats : d'abord au lévuloside de *Phleum pratense* (et en même temps à celui de *Baldingera arundinacea*, qui lui serait identique), par Ekstrand et JOHANSON [55], dans un premier mémoire ; puis, par les mêmes auteurs, dans une seconde publication, à celui de *Trisetum alpestre*, auquel ils le réservèrent, en créant pour le premier le nouveau nom de phléine ; enfin, par V. HARLAY [64], au glucide lévogyre de l'Avoine à chapelets. J'ai suivi l'usage de ce dernier auteur, comme l'ont fait récemment aussi M^{lle} MONDINO [87] et ISSOGLIO [66], étudiant le même glucide ; mais j'ai substitué à l'ancien nom celui de graminoloside, qui permet à la fois de le distinguer de la graminine des auteurs suédois et de ne rien préjuger pour ou contre son identité avec cette dernière.

(3) Suivant les mêmes conventions que ci-dessus, je n'appellerai phléoloside que le lévuloside de *Phleum pratense*, conservant provisoirement à celui de *Baldingera arundinacea* l'ancien nom de phléine, appliqué par Ekstrand et JOHANSON [56].

Tous sont solubles dans l'eau, incristallisables, sinon en sphéro-cristaux peu caractéristiques; insolubles dans l'alcool, ils précipitent, lorsqu'on en additionne, en proportion suffisante, leurs solutions aqueuses; ils sont également insipides et inodores à l'état de pureté; ils n'entrent en fusion qu'en se décomposant.

Soumis à l'hydrolyse, ils se transforment en fructose, d'après l'accord unanime des auteurs, bien qu'on ne sache exactement (de même que pour beaucoup d'autres lévulosides, dont le pouvoir rotatoire après hydrolyse est moindre, en valeur absolue, que celui du fructose pur) s'il ne se produit pas en même temps une faible proportion de glucose. Comme on admet pour tous la formule générale $(C^6H^{10}O^5)^n$, l'hydrolyse aboutissant à la formation de $nC^6H^{12}O^6$ doit théoriquement correspondre à un rendement de $\frac{162}{180}$, soit $\frac{9}{10}$.

Aucune de ces substances ne réduit la liqueur de FEHLING, ni ne bleuit par l'iode; elles ne précipitent pas sous l'action des déféquants plombiques, sauf en milieu ammoniacal. L'hydroxyde de baryum forme avec elles des composés insolubles, qui se redissolvent en partie dans un excès de lévuloside.

Ajoutons enfin, d'après des recherches récentes (1), que l'exposition aux vapeurs humides d'acide chlorhydrique leur donne rapidement la teinte violacée caractéristique de la réaction de FENTON [60], qui distingue le lévulose et les lévulosides des polymères du glucose (amidon, cellulose, etc.).

Il fallait, pour décider de leur identité, ou leur faire reconnaître éventuellement la valeur d'espèces chimiques distinctes, préparer et étudier comparativement quelques-uns des plus caractéristiques de ces glucides lévogyres des Graminées.

C'est ce que j'ai essayé de faire, notamment, pour le graminolose (graminine de V. HARLAY [64], lévuloside des tubercules de l'Avoine à chapelets, *Arrhenatherum bulbosum* Presl.), et le triticolose (triticine de MÜLLER [88], des rhizomes du Chiendent rampant, *Agropyrum repens* P. B.) (2);

(1) Cf. COLIN et DE CUGNAC [39]; COLIN et RUPPOL [44].

(2) Cf. H. COLIN et A. DE CUGNAC [39].

on trouvera en même temps ci-dessous diverses données concernant le phléoloside (phléine d'EKSTRAND et JOHANSON [56], des pseudo-bulbes de la Fléole, *Phleum pratense* L.), et les lévulosides de l'Orge bulbeuse (pseudo-bulbes d'*Hordeum bulbosum* L.), de l'Oyat des sables (rhizomes de *Psamma arenaria* R. et S.) et de la Trainasse (stolons d'*Agrostis alba* L.).

J'indiquerai d'abord le mode de préparation, commun à tous ces glucides, et les premières différences que l'on peut noter entre eux, au cours même de leur isolement.

Je passerai ensuite en revue un certain nombre de leurs propriétés, choisies parmi celles qu'on emploie le plus couramment pour différencier les substances de ce genre : pouvoir rotatoire, point de fusion, solubilité, viscosité, hygroscopicité, poids moléculaire (par la cryométrie).

En troisième lieu, j'exposerai les résultats de diverses expériences concernant leur hydrolyse, soit par les acides (sensibilité, vitesse, rendement pondéral, nature des produits d'hydrolyse), soit par les diastases (action comparée suivant les diastases ou suivant les lévulosides).

Ce n'est qu'une fois en possession de cet ensemble de données que nous pourrons conclure soit à l'identité, soit à la spécificité des lévulosides examinés.

I. — Mode de préparation des lévulosides.

La méthode employée est celle que les travaux de TANRET [114] sur l'inuline et ses satellites ont rendue désormais classique, et qui repose sur la formation, à partir des liqueurs déféquées, d'un composé barytique insoluble, au moyen duquel on régénère le glucide en milieu acide, pour le précipiter enfin par l'alcool.

Ce procédé offre évidemment, sur la précipitation directe par l'alcool, après défécation, pratiquée par les anciens auteurs, l'avantage d'éliminer un certain nombre d'impuretés insolubles dans l'alcool, mais sans affinité pour le baryum (Cf., par exemple, MÜLLER [88], qui signalait dans sa triticine, obtenue sans passer par le précipité barytique, la pré-

sence de proportions appréciables de matières albuminoïdes).

L'extraction s'effectue à l'eau chaude (1), si l'on a reconnu dans les parties étudiées l'absence d'amidon et de dextrosides (c'est le cas, on l'a vu, de tous les organes, autres que les grains, qui sont seuls amylofères, chez les Graminées à lévulosides); à l'alcool, dans le cas contraire (en distillant alors sous pression réduite pour éliminer l'alcool).

Après une défécation rapide au sous-acétate de plomb (en évitant d'employer un excès de plomb, qui obligerait à introduire des sels de sodium, difficiles à éliminer par la suite), on évapore à basse température, jusqu'à amener aux environs de 10 à 20 p. 100 la concentration en glucides, et on procède à la précipitation par l'hydroxyde de baryum.

L'eau de baryte saturée à chaud est ajoutée par portions successives, en agitant entre chaque addition, afin d'obtenir un précipité homogène et granuleux, plus facile à débarrasser des impuretés entraînées que la masse pâteuse qui se formerait par repos. On remarque qu'au début il ne se produit qu'un trouble disparaissant par agitation, la présence d'un excès de glucide rendant un peu soluble le complexe barytique. Ce dernier ne tarde pas à se séparer par la suite et à tomber au fond sous forme de gros flocons blancs. Quand la précipitation est achevée, on décante le liquide, on lave le produit en le malaxant légèrement dans l'eau distillée, puis on le remet en suspension pour le traitement suivant.

Remarquons dès maintenant que la grande affinité de ces lévulosides pour le baryum, en même temps que l'insolubilité des complexes formés (contrairement à ce qui a lieu, par exemple, pour l'inuline, précipitable seulement par les

(1) Il est absolument inutile, en général, d'ajouter, comme on le conseille parfois, du carbonate de calcium pour se mettre à l'abri des risques d'hydrolyse des glucides au cours de l'extraction. Non seulement les organes souterrains ont ordinairement une réaction voisine de la neutralité ($pH = 5,8 - 6$), mais la présence constante, à côté des acides libres, de leurs propres sels alcalins (COLIN et CHAUDUN [37], COLIN et BELVAL [35]), leur enlève pratiquement tout pouvoir hydrolysant. (Voir Revue de la question et de ses applications industrielles, dans H. COLIN [33]). La diffusion industrielle des cossettes de Betterave, qui dure près d'une heure aux environs de $+ 80^\circ$, s'effectue d'ailleurs sans aucune addition de neutralisant, et l'on sait avec quel soin doit être évitée en sucrerie toute inversion du saccharose.

affusion d'alcool), favorisent évidemment leur purification, en permettant d'éliminer, dès cette première opération, les autres glucides (saccharose, réducteur), qui ne forment pas de précipités dans ces conditions.

La régénération des lévulosides par l'anhydride carbonique, souvent préconisée par les auteurs, paraissant extrêmement lente, j'ai employé de préférence l'acide sulfurique en solution étendue, ajouté par petites quantités, en agitant énergiquement. Le complexe se dissocie, en donnant du sulfate de baryum, et le lévuloside régénéré reste en solution dans la liqueur. Mais il convient d'opérer avec précaution et de surveiller attentivement la réaction, afin d'éviter d'ajouter une dose excessive d'acide, qui hydrolyserait le glucide.

Mais on remarque toujours, comme il a été souvent signalé, dans des cas analogues, que la liqueur est déjà nettement acide au tournesol, alors qu'elle précipite encore par l'acide sulfurique. Corrélativement, si on la neutralise par le carbonate de baryum, une nouvelle addition d'acide montre qu'il s'est redissous du baryum. Que ce résultat soit dû à une légère solubilité des sels barytiques dans un excès de glucide, ou à la présence de sels d'acides faibles, que déplace l'acide sulfurique ; comme il est nécessaire, pour ne pas risquer d'introduire une proportion exagérée de cendres dans le produit final, d'éliminer toute trace de baryum avant d'effectuer la précipitation par l'alcool, on devra s'attendre à obtenir finalement une liqueur acide (jusqu'au virage au rouge du méthylorange, ordinairement), qu'il faudra neutraliser, pour éviter l'hydrolyse des lévulosides, avant de la soumettre à l'évaporation. On l'additionne pour cela d'un peu d'ammoniaque, et on concentre à basse température, jusqu'à consistance sirupeuse.

On précipite alors, à froid, par l'alcool fort. Les premières additions ne déterminent qu'un trouble disparaissant par agitation ; mais, lorsque l'alcool arrive à être en grand excès, le précipité devient persistant et se sépare, selon les cas, soit en une pâte glaireuse, adhérant aux parois du vase et se laissant facilement rassembler en une masse consistante, élastique, comparable à de la pâte de guimauve ; soit sous

forme d'un trouble laiteux, qui ne laisse déposer qu'à la longue un sirop hyalin très épais, à l'aspect de miel. Les précipités pulvérulents qu'on observe quelquefois devront être tenus pour suspects, indiquant ordinairement la présence d'une forte proportion de cendres dans les produits.

On aperçoit, dès ce moment, des différences entre les lévulosides suivant leur provenance.

Le graminolosite, le phléolosite, les lévulosides de *Psamma arenaria* et d'*Agrostis alba* précipitent en masse glaireuse, tandis que le triticolosite et le lévuloside de l'Orge bulbeuse forment par affusion d'alcool des sirops hyalins (1).

Ces différences s'accroissent lorsqu'on procède à leur dessiccation.

Les quatre premiers se laissent dessécher sans aucune difficulté. Il suffit, après les avoir rapidement essorés, de les abandonner à l'étuve à $+ 110^{\circ}$, jusqu'à poids constant.

Pour les deux derniers, au contraire, il est nécessaire d'observer certaines précautions. Si on les portait immédiatement à l'étuve, lorsqu'ils sont à l'état de sirop épais, on les verrait rapidement brunir, en se boursoufflant pour laisser échapper la vapeur d'eau, retenue par l'imperméabilité de la couche superficielle. Il faut avoir soin de commencer la dessiccation à basse température, de préférence sous pression réduite ; lorsque le produit est devenu suffisamment consistant, on le broie dans un mortier bien sec, et on le remet à l'étuve, en chauffant d'abord aux environs de $+ 50^{\circ}$ pour monter progressivement jusqu'à $+ 110^{\circ}$.

Ces particularités, peu fréquentes chez les glucides usuels, indiquent des substances très avides d'eau ; on pourrait les rapprocher de celles que présentent le fructose (encore plus difficile à dessécher, puisqu'il fond à $+ 92^{\circ}$, en se décomposant), et parmi les lévulosides, la synanthrine (CH. TANRET [114]) et l'un des principes lévogyres de l'*Iris foetidissima* (A. AUGER [3]) ; parmi les autres glucides, le turanose [21], la lactosine, etc.

(1) C'est à cette consistance mielleuse que l'extrait concentré de Chiendent a dû le nom de *mellago graminis*, qui lui a parfois été appliqué dans l'ancienne pharmacopée (LUDWIG et MÜLLER [78]).

L'aspect final des produits, au sortir de l'étuve, laisse encore voir entre eux des différences notables.

Parfaitement broyés et desséchés, les quatre premiers glucides se présentent à l'état de fines poudres blanches, analogues à de la craie bien tamisée, ou à de l'amidon très fin. Si on les chauffe à nouveau, en élevant la température jusqu'à $+ 120^{\circ}$ ou $+ 130^{\circ}$, on n'observe aucun changement appréciable.

Les deux autres, au contraire, en suivant le mode opératoire indiqué pour la dessiccation, apparaissent sous forme de petits granules très légers, creux et d'aspect vitreux, légèrement teintés de jaune très pâle, qui crépitent à l'air humide, ou lorsqu'on les asperge de fines gouttelettes d'eau.

En les passant à nouveau au mortier, on les réduit en une poudre fine, plus légère que celle des lévulosides précédents. Mais cette opération leur fait presque inévitablement absorber un peu d'humidité, et les petites boules creuses se reforment dès qu'on dépasse la température de $+ 100^{\circ}$, paraissant dues au départ des dernières traces de vapeur d'eau, qui les gonfle comme de minuscules bulles de savon. Si la dessiccation a été bien conduite, on peut alors chauffer progressivement jusqu'à $+ 120^{\circ}$ ou $+ 130^{\circ}$, sans amener d'autre altération par la chaleur.

Enfin, si on expose à l'air humide des échantillons de ces divers glucides bien secs, on voit les premiers (graminoloside, etc.) subsister longtemps à l'état pulvérulent, sans modifications apparentes; tandis que les deux derniers (triticoloside, etc.) ne tardent pas à se liquéfier et à reprendre leur aspect primitif de sirops à consistance de miel.

*
* *

La considération de ces quelques caractères immédiatement observables nous permet donc, dès maintenant, de distinguer deux groupes parmi les lévulosides étudiés : d'une part, celui du graminoloside, comprenant en même temps le phléoloside et les principes lévogyres de *Psamma arenaria* et d'*Agrostis alba*, relativement peu hygroscopiques et faciles à dessécher; d'autre part, celui du triticoloside, avec le lévuloside d'*Hor-*

deum bulbosum, tous deux très hygroscopiques, difficiles à dessécher et se transformant spontanément en sirops sous l'action de l'humidité.

Nous verrons dans les paragraphes suivants si les données obtenues sur les propriétés caractéristiques de ces divers glucides viendront ou non confirmer ces premières distinctions.

II. — Propriétés physiques des lévulosides.

A. — POUVOIR ROTATOIRE.

La détermination exacte du pouvoir rotatoire de substances incristallisables, telles que les lévulosides des Graminées, est rendue ordinairement difficile par la présence d'impuretés diverses, telles que les matières minérales, et surtout les sucres réducteurs, dont le pouvoir rotatoire, s'ajoutant à celui des glucides étudiés, peut venir modifier les résultats des observations. Il faut, de plus, tenir compte, comme toujours, des erreurs spécifiques relatives aux appareils et aux conditions dans lesquelles sont réalisées les mesures, tant des angles de déviation que de la concentration des liqueurs en glucides.

Si l'on peut chercher à remédier au premier défaut en poussant la purification aussi loin qu'il est possible, la seconde cause d'erreurs ne saurait être éliminée qu'en partie, par la multiplicité des mesures, entre lesquelles on calcule une moyenne. Mais il est évident que, dans ces conditions, il ne faut pas s'attendre à pouvoir déterminer la valeur des pouvoirs rotatoires, comme on le voit pratiquer par quelques auteurs (1), jusqu'à la troisième décimale, lorsque l'erreur des lectures est inévitablement de plusieurs centièmes.

J'ai réuni sur le tableau ci-joint les valeurs obtenues dans la détermination du pouvoir rotatoire des lévulosides énumérés plus haut. La plupart des mesures ont été effectuées au tube de 2 décimètres; quelques-unes à celui de 5 décimètres ou de 3 décimètres, ou encore de 1 décimètre. La

(1) Cf., par exemple, KELLER [68], REIDEMEISTER [98], etc.

lumière employée était celle du sodium (raie D); j'ai indiqué à part les résultats observés dans certains cas, en lui substituant celle de la raie verte de l'arc au mercure ($\lambda = 5461$ U. A.). Les angles sont exprimés en degrés et centièmes.

Les solutions ont été préparées en pesant la quantité nécessaire de glucides, parfaitement desséchés, dans les matras mêmes (de 20, 25 ou 100 centimètres cubes), où devait être réalisée la dissolution, afin d'éviter les pertes dues aux transvasements. La plupart de ces lévulosides se dissolvent facilement à froid; pour deux d'entre eux, cependant, le phléoloside et le lévuloside de *Psamma arenaria*, il est souvent nécessaire de chauffer pour obtenir une solution limpide; on laisse alors refroidir à la température du laboratoire avant d'introduire la liqueur dans le tube polarimétrique.

La température des observations a été notée soigneusement au moment des lectures, les tubes remplis de liquide à examiner étant toujours abandonnés auparavant pendant quelque temps dans la salle, au voisinage du polarimètre.

J'ai déterminé dans chaque cas, sur des prises d'essai des échantillons desséchés, les taux de cendres et de sucres réducteurs p. 100 de substance sèche. Les concentrations indiquées ont été calculées en effectuant la correction relative aux cendres et sont exprimées en grammes de glucides secs pour 100 centimètres cubes de solution.

Les résultats obtenus pour chacun de ces glucides sont assez homogènes, comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau ci-contre. Leur degré de certitude dépend évidemment de la pureté des échantillons, en même temps que de la multiplicité et de la variété des observations.

Les données les plus intéressantes à ce point de vue sont celles qui concernent le graminoloside et le triticoloside, dont les pourcentages de cendres et de sucres réducteurs sont respectivement compris, suivant les échantillons, entre 0,10 et 0,28, et entre 0,20 et 0,50 p. 100 de substance sèche. D'autre part, on voit que, pour des séries de concentrations allant de 1,5 ou 2 à 6 ou 7 p. 100, l'écart absolu, par rapport à la moyenne, des valeurs trouvées pour les pouvoirs rotatoires

TABLEAU X (*)
Pouvoirs rotatoires des lévulosides.

Noms des lévulosides.	to.	c.	r.	P.	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D^m$	n_D	$[\alpha]_D$
Graminoloside	- 14°	0,15	0,20	2,260	- 1° 93	- 42° 6			
	- 14°	0,15	0,20	3,120	- 2° 96 (1)	- 43° 7			
	- 14°	0,15	0,20	3,635	- 2° 63	- 42° 1			- 51° 9
	+ 15°	0,28	0,50	3,740	- 3° 13	- 42° 5			
	- 14°	0,15	0,20	4,518	- 3° 20	- 42° 7	- 42° 9		
Triticoloside	- 14°	0,20	0,20	6,027	- 5° 86 (1)	- 42° 5			
	- 15°	0,20	0,48	1,708	- 5° 66 (2)	- 43° 2			- 6° 98 (1)
	- 14°	0,10	0,20	1,837	- 1° 70	- 49° 7			- 3° 31 (2)
	- 18°	0,20	0,48	2,705	- 1° 73	- 47° 0			
	- 15°	0,20	0,48	3,910	- 2° 73	- 50° 4			
Phléoloside	- 18°	0,20	0,48	4,361	- 3° 87	- 49° 4			
	- 14°	0,10	0,20	6,034	- 4° 10	- 47° 0	- 48° 5		
	- 15°	0,20	0,48	7,050	- 5° 70	- 47° 2			
	- 14°	2,47	4,10	1,737	- 6° 87	- 48° 7			- 7° 15
	- 15°	0,71	2,03	1,930	- 1° 66	- 47° 9			
Lévuloside d' <i>Hordeum bulbosum</i>	+ 15°	0,71	2,03	1,978	- 1° 86	- 48° 2			
	+ 15°	2,57	1,10	2,509	- 4° 85 (3)	- 49° 0	- 48° 7		
	- 15°	0,71	2,03	2,330	- 2° 90 (1)	- 48° 8			
	- 18°	1,48	0,82	1,001	2° 50	50° 0			
	+ 18°	1,48	0,82	2,059	3° 53 (2)	48° 1			
Lévuloside de <i>Pisum arabicum</i>	+ 15°	1,95	1,39	2,067	- 0° 90	- 45° 0			
	+ 15°	4,00	1,39	2,235	- 1° 80	- 43° 8			
	+ 15°	1,95	1,39	2,260	2° 26	44° 7	44° 2		
	+ 15°	1,95	1,39	2,765	- 3° 50	- 43° 4			
	+ 15°	1,90	1,39	3,878	5° 26	- 44° 0			
Lévuloside d' <i>Agrostis alba</i>	- 15°	0,73		2,110	1° 90	- 46° 0			
	- 15°			2,235	- 2° 06	- 46° 1			
	+ 15°			2,260	- 3° 23 (1)	- 47° 8	- 48° 0		
	+ 15°			2,765	- 2° 76	- 50° 0			
	- 15°			3,878	- 5° 85	- 50° 2			

de chacun, ne dépasse pas $1^{\circ},3$ pour le premier et $1^{\circ},9$ pour le second, soit environ 3 et 4 p. 100.

Les pouvoirs rotatoires moyens $[\alpha]_D^m$, calculés pour ces deux glucides, peuvent donc être considérés comme très voisins de la réalité. Celui du graminoloside serait ainsi sensiblement égal à -43° et celui du triticoloside à $-48^{\circ},5$ (1).

La concordance de ces valeurs avec celles qu'indiquent les auteurs n'est qu'assez approximative, surtout en ce qui concerne le triticoloside, ce qui s'explique par la difficulté de l'obtenir parfaitement desséché sans l'altérer. On retrouvera ci-après, reproduites dans leur intégrité, les indications publiées par les auteurs, que j'avais résumées en abrégé dans un tableau précédent. On peut voir, cependant, que l'attribution au graminoloside d'un pouvoir rotatoire plus faible (voisin de -40°) que celui du triticoloside (voisin de -50°) paraît suffisamment d'accord avec ces diverses données.

Je ne signalerai que pour mémoire les pouvoirs rotatoires en lumière verte, qui n'ont fait l'objet que de quelques déterminations : on remarquera que le rapport de dispersion, $\frac{[z]_V}{[z]_D}$ (de 1,19 à 1,25) est sensiblement égal à celui du lévulose pour les mêmes longueurs d'onde. Ces observations ne font donc que confirmer les différences indiquées entre le graminoloside et le triticoloside.

Les autres lévulosides sont notablement plus chargés d'impuretés, ce qui rend assez aléatoire la détermination de leur pouvoir rotatoire. Nous remarquerons cependant que les valeurs trouvées pour le phléoloside et le lévuloside de *Psamma arenaria* (de -48° à -49°) paraissent devoir amener à séparer ces derniers du groupe du graminoloside, auquel les

(*) LÉGENDE DU TABLEAU X. — t° , température des solutions ; c. et r., cendres et réducteur p. 100 de substance sèche ; P, concentration en glucides secs (corrigée pour cendres) ; α_n , $[\alpha]_D$, $[\alpha]_D^m$, déviation (en degrés et centièmes), pouvoir rotatoire, moyenne des pouvoirs rotatoires, en lumière jaune (raie D du sodium) ; α_v , $[\alpha]_v$, déviation et pouvoir rotatoire en lumière verte (raie verte de l'arc au mercure, $\lambda = 5461$ U. A.).

(1) Et non -44° et -47° , respectivement, comme il a été écrit ailleurs (H. COLIN et A. DE CUGNAC [39]).

premières constatations, indiquées à propos de leur préparation, semblaient devoir les faire rattacher. Mes observations concordent en effet avec celles des auteurs suédois, en ce qui concerne la valeur du pouvoir rotatoire du phléoloside.

Quant au lévuloside d'*Hordeum bulbosum*, dont le pouvoir rotatoire paraît assez inférieur, en valeur absolue, d'après les résultats ci-dessus, à celui du triticoloside, il serait sans doute prématuré de le séparer de ce dernier, d'après cette seule différence, car le pourcentage d'impuretés de l'échantillon examiné est déjà assez sensible.

TABLEAU XI
Pouvoirs rotatoires d'après les auteurs.

Noms des glucides.	Noms des auteurs.	t°.	c.	P.	[α] _D ²⁰ .
Graminoloside..	HARLAY [64].	+ 18°	1,51	1,826	— 44°,72
	ISSOGLIO [66].				— 38°,57
Graminine (1) ..	EKSTRAND [56].		0,83	5	— 38°,89
	EKSTRAND [57].		1,02		— 44°,47
Triticoloside ...	MÜLLER [88].		1,07	de 2,01	de — 49°,6
	EKSTRAND [57].			à 4,05	à — 50°,8
					— 41°,07
				REIDEMEISTER [98].	— 43°,579
			KELLER [68].	+ 13°	de 8,5
		+ 15°	à 38	à — 49°,536	
		+ 49°	0,13	38	— 48°,71
Phléoloside	EKSTRAND [55].		0,65	5	— 48°,12
	EKSTRAND [57].				— 47°,94
Phléine (2)	EKSTRAND [55]			5	— 48°,91

En résumé, malgré la grande similitude des pouvoirs rotatoires de ces six lévulosides (tous compris entre — 43° et — 49°), on voit qu'il est possible de constater entre certains d'entre eux des différences assez notables pour permettre de les considérer comme distincts, notamment en ce qui concerne le graminoloside, le triticoloside et peut-être aussi le phléoloside.

(1) De *Trisetum alpestre*.

(2) De *Balclingera arundinacea*.

B. — POINT DE FUSION.

J'ai déterminé simultanément les points de fusion (1) du graminoloside et du triticoloside, par la méthode du tube capillaire et par celle du bain de mercure. Pour éviter toute réhydratation accidentelle, au cours des manipulations, des échantillons, parfaitement desséchés au préalable, j'ai pris soin d'opérer constamment au voisinage immédiat de l'étuve à dessiccation.

1^o *Méthode du tube capillaire.* — Les deux tubes, contenant quelques petits fragments ou un peu de poudre des glucides à étudier, sont fixés côte à côte le long du réservoir du thermomètre et plongés avec lui dans un bain d'acide sulfurique, qu'on chauffe progressivement. Les résultats ont été les suivants :

t° (2).	Graminoloside.	Triticoloside.
+ 160°	Sans changement.	Brunit légèrement.
+ 180°		Se prend en masse et gonfle un peu.
+ 190°	Brunit fortement.	Se boursoufle en s'étirant le long des parois.
+ 195°		Continue à s'allonger, sans fusion.
+ 198°	Fond brusquement, comme le triticoloside, mais en s'élevant encore plus haut le long des parois.	Fond brusquement, en s'étalant largement dans le tube.
+ 199°		

2^o *Méthode du bain de mercure.* — De petits fragments des glucides sont projetés, à intervalles successifs, à la surface du métal en voie de refroidissement lent.

La fusion se produit nettement pour l'un et l'autre, jusqu'à environ + 200° ; au-dessous de cette température, et jusqu'à + 190° pour le graminoloside, jusqu'à + 160° pour le triti-

(1) Comme pour la plupart des glucides, c'est d'une fusion *avec décomposition* qu'il s'agit ici, ainsi qu'en témoigne le brunissement intense dont s'accompagne le phénomène.

(2) Températures observées à l'air libre, sans correction.

coloside, les deux substances forment encore de petites boules brunes en arrivant au contact du mercure, mais sans s'étaler à sa surface comme au-dessus de $+ 200^{\circ}$.

Contrairement à ce qu'on aurait pu penser, d'après les différences relevées par ailleurs entre leurs autres propriétés, les points de fusion de ces deux lévulosides sont donc à peu près identiques, l'un et l'autre étant très voisins de $+ 200^{\circ}$.

Ces résultats se rapprochent, pour le graminoloside, de ceux des auteurs : fusion à $+ 212^{\circ}$, d'après HARLAY [64] ; début à $+ 200^{\circ}$, fusion complète à $+ 208^{\circ}$, d'après ISSOGLIO [66] ; la graminine d'EKSTRAND et JOHANSON [56] ayant aussi un point de fusion analogue : $+ 209^{\circ}$, ou $+ 220^{\circ}$ d'après EKSTRAND et MAUZELIUS [57].

Mais il n'en est pas de même pour le triticoloside : d'après MÜLLER [88], il commencerait à fondre à $+ 150^{\circ}$ et caraméliserait à $+ 160^{\circ}$; EKSTRAND et MAUZELIUS lui attribuent aussi pour point de fusion $+ 160^{\circ}$. C'est sans doute à la présence d'impuretés, ou surtout d'un peu d'humidité, qui rend le produit beaucoup plus altérable par la chaleur, que sont dus les nombres relativement bas trouvés par ces auteurs.

C. — SOLUBILITÉ.

Sans entreprendre l'étude systématique de la solubilité de ces substances, qui ne saurait entrer dans le cadre de ce travail, il m'a paru intéressant de chercher à mettre en évidence l'ordre de grandeur des différences que peuvent présenter entre eux les deux lévulosides considérés comme les plus distincts : le graminoloside et le triticoloside.

L'expérience suivante a été effectuée en utilisant comme solvants l'eau distillée et l'alcool à 60° , à la température de $+ 15^{\circ}$.

Des poids égaux de glucides secs sont introduits dans deux tubes bien semblables, et additionnés de 10 centimètres cubes de liquide, puis agités côte à côte à la machine, pendant un quart d'heure. Après repos, s'il reste des particules non dissoutes, on centrifuge, on prélève un volume connu du

liquide clair, on le pèse dans un vase taré et on dessèche à poids constant. On connaît la quantité de substance dissoute dans le poids de liquide évaporé, d'où on déduit la solubilité p. 100 (1).

Voici les résultats observés avec les deux solvants :

1^o *Eau distillée*. Poids de glucides agités avec 10 centimètres cubes d'eau : 8^{gr},580.

Le graminoloside se dissout presque entièrement, sauf quelques petits grains surnageant encore après repos de dix heures : la limite de solubilité du lévuloside est donc sensiblement égale à 85 p. 100.

Le triticoloside est entièrement dissous : sa solubilité dans l'eau est nettement supérieure à 85 p. 100 ; je n'ai pas cherché à en déterminer la limite ; mais ce glucide est vraisemblablement soluble en toutes proportions dans l'eau.

2^o *Alcool à 60°*. Poids de glucides agités avec 10 centimètres cubes : 2^{gr},843.

Le graminoloside ne se dissout qu'en partie. Après centrifugation, 2 centimètres cubes de liquide clair contiennent, d'après les pesées : 2^{gr},107 de solvant pour 0^{gr},250 de produit sec. La solubilité est donc sensiblement égale à 12 p. 100.

Le triticoloside est dissous presque entièrement par agitation, entièrement après repos de dix heures. La limite de solubilité est donc très voisine de 28 ou 29 p. 100.

Ces quelques expériences suffisent à montrer que la solubilité du triticoloside est nettement supérieure à celle du graminoloside.

Les auteurs (2) indiquent toujours le premier comme très soluble ou soluble en toutes proportions dans l'eau froide ; quant au graminoloside, ISSOGLIO [66] lui assigne une limite de solubilité assez faible : 32,38 p. 100 à + 15° dans l'eau distillée. Ce nombre se rapprocherait de celui que donnent EKSTRAND et JOHANSON [56] pour le lévuloside (graminine) de *Trisetum alpestre* : 22,8 p. 100, à + 10° ; il est notablement

(1) Avec une approximation suffisante pour cette étude, purement comparative.

(2) Cf. MÜLLER [88], EKSTRAND et JOHANSON [56].

inférieur à celui que j'ai observé pour le glucide lévogyre de l'Avoine à chapelets.

Quant aux autres lévulosides, je n'ai pas cherché à en déterminer exactement la solubilité. Mais il est facile de se rendre compte que le phléoloside et le lévuloside de *Psamma arenaria* sont nettement moins solubles que les deux précédents. L'eau distillée, à + 15°, n'en dissout guère plus de 3 à 4 p. 100, ce qui correspond, d'ailleurs, aux observations d'EKSTRAND et JOHANSON [55] (3,26 p. 100 pour le phléoloside, 2,96 pour la phléine de *Baldingera arundinacea*). Soigneusement purifiés, ces deux glucides donnent directement, à froid, des solutions limpides, dans les limites de leur solubilité ; si la présence d'impuretés les rend opalescentes, ou si on veut obtenir des concentrations plus élevées, il suffit de chauffer au bain-marie au voisinage de l'ébullition, pour les voir devenir parfaitement limpides (1).

Les caractères différentiels tirés de la solubilité paraissent donc s'accorder avec ceux que fournit le pouvoir rotatoire, pour indiquer l'existence, parmi les lévulosides étudiés ici, de deux au moins et, peut-être trois types principaux, auxquels viendraient se rattacher les autres glucides ; ces types étant, dans l'ordre des solubilités croissantes, celui du phléoloside et celui du graminoloside, d'une part, le premier fort peu, le second moyennement soluble, et, d'autre part, celui du triticoloside, très soluble et bien différent des deux précédents.

D. — VISCOSITÉ DES SOLUTIONS.

J'ai comparé, au moyen du viscosimètre à écoulement par tube capillaire, la viscosité de solutions d'égale concentration de graminoloside et de triticoloside, en rapportant toujours les mesures à celle de la vitesse d'écoulement de l'eau distillée, dans les mêmes conditions.

Les temps étaient notés sur un ou simultanément sur deux

(1) On peut atteindre facilement ainsi des concentrations de 10 p. 100 et au-dessus, qui restent stables par refroidissement, grâce à la capacité de sursaturation de ces substances, contrairement à ce qui se produit avec l'inuline, dont les solutions laissent peu à peu déposer le glucide en excès.

chronographes donnant le dixième de seconde. La température était uniformément de $+ 14^{\circ}$.

Une première expérience, avec des solutions à 6^{gr},040 p. 100, a donné les résultats suivants, en secondes et dixièmes.

Graminoloside ...	30,5 30,0	30,6 30,2	31,2 30,7	Triticoloside ...	30,8 29,8	30,4 30,2	30,5 30,0
Eau distillée, dans les mêmes conditons					23,4 23,8	22,8 23,2	22,8 23,0

A cette concentration, les solutions des deux glucides sont donc presque également visqueuses : en prenant pour 100 celle de l'eau, la viscosité du graminoloside serait égale à 132 ; celle du triticoloside, à 131.

Dans une seconde expérience, avec des solutions à 17,5 p. 100, on a eu : pour le graminoloside : 63,2, 63,0, 63,0, 63,2 ; pour le triticoloside : 55,8, 55,8, 56,0, 56,0 ; et pour l'eau distillée : 22,8, 23,0, 23,0, 23,0.

La viscosité des deux lévulosides est ici bien nettement différente : elle s'exprimerait respectivement, par rapport à celle de l'eau, prise pour 100, par 274 pour le premier, 244 pour le second.

Les solutions de l'un et de l'autre, à 35 p. 100, ne s'écoulent plus par le tube capillaire.

Comme pouvait le faire prévoir la différence de leurs solubilités, on voit donc que le triticoloside forme des solutions sensiblement moins visqueuses que celles du graminoloside.

E. — HYGROSCOPICITÉ.

Nous avons vu plus haut que, lorsqu'on le précipite par l'alcool, le triticoloside se sépare lentement en un sirop hyalin, difficile à dessécher par la suite, tandis que le graminoloside forme immédiatement un précipité pâteux, qu'on peut aisément essorer et dessécher à l'étuve sans altération. Cette différence paraît due à une hygroscopicité plus forte chez le premier que chez le second de ces deux glucides.

Pour le vérifier, j'ai abandonné côte à côte, pendant vingt-

quatre heures, dans l'atmosphère du laboratoire, des quantités équivalentes des deux lévulosides secs, finement pulvérisés, dans des verres de montre tarés. Au début de l'expérience, le graminoloside et le triticoloside pesaient respectivement 0^{gr},694 et 0^{gr},633 ; le gain d'humidité a été, pour le premier, de 0^{gr},064, soit 9.2 p. 100 ; pour le second, de 0^{gr},095, soit 15 p. 100.

Le triticoloside est donc plus hygroscopique que le graminoloside. Mais plus différent encore est l'aspect final des deux produits : alors que le graminoloside ne paraît pas modifié et reste pulvérulent jusqu'à la fin de l'expérience, le triticoloside devient au contraire rapidement pâteux et se transformerait en un sirop épais si on le laissait plus longtemps exposé à l'humidité atmosphérique.

Ces dernières observations concordent avec celles de MÜLLER [88], qui indique pour le triticoloside une augmentation de 10 à 12 p. 100 par l'exposition à l'air pendant deux jours ; et jusqu'à 30 p. 100, en prenant l'aspect de miel, par le séjour dans une cave humide. KELLER [68], au contraire, dit avoir pu conserver indéfiniment à l'état pulvérulent, à l'air libre, le même glucide très purifié.

J'ai comparé aussi, en les faisant séjourner dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, des échantillons, préalablement desséchés à $\frac{1}{2}$ 110°, de triticoloside, de phléoloside et de lévuloside de *Psamma arenaria*.

Les pesées effectuées simultanément, après des temps donnés, ont fourni les résultats suivants, en gains d'humidité pour 100 de substance sèche initiale :

Noms des glucides.	Temps de séjour à l'humidité.			État final des lévulosides.
	1 jour.	3 jours.	5 jours.	
Triticoloside.....	19	38	47	Sirupeux. Pulvérulent.
Phléoloside.....	10	16	18	
Lévuloside de <i>Psamma arenaria</i>	10	17	19	Pulvérulent.

Comme l'avaient fait prévoir les premières constatations,

le triticoloside est donc nettement plus hygroscopique que les trois glucides avec lesquels il a été essayé comparativement.

F. — POIDS MOLÉCULAIRE (PAR CRYOMÉTRIE).

Tous les lévulosides sont généralement représentés par la même formule de constitution $(C^6H^{10}O^5)^n$, qu'ils partagent, d'ailleurs, avec un grand nombre de glucides complexes (amidon, cellulose, gommes, etc.). On ne peut donc espérer les distinguer par l'analyse élémentaire. Mais si, comme il est probable, l'exposant n varie des uns aux autres, l'étude des poids moléculaires doit pouvoir nous fournir des renseignements intéressants pour leur comparaison.

La seule méthode pratiquement utilisable est la cryométrie, et les anciens auteurs n'ont pas manqué d'y avoir recours à la fin du siècle dernier (1), peu après les découvertes de RAOULT (1882), à l'époque où celles-ci suscitèrent, dans de nombreuses branches de la biologie, des séries de déterminations du point de congélation des solutions organiques les plus diverses.

Mais il faut se garder de s'abuser, comme on semble avoir eu parfois tendance à le faire, sur le degré de rigueur qu'on peut attendre de ces mesures, dès qu'il s'agit de substances à poids moléculaire élevé, surtout s'il y subsiste encore quelques électrolytes, ou si la solubilité n'est pas parfaite aux basses températures.

Les solutions diluées ne donnent lieu, en effet, si la molécule est fortement condensée, qu'à un abaissement insignifiant du point de congélation ; si on augmente la concentration, la viscosité intervient et modifie les résultats. Il n'est pas impossible, non plus, que certains de ces glucides ne possèdent la faculté de se polymériser ou de se dépolymériser sous diverses influences.

Toutes ces considérations doivent donc nous engager à n'interpréter qu'avec la plus grande prudence les résultats des déterminations cryoscopiques et à ne les tenir pour valables qu'en ce qui concerne la fixation de l'ordre de grandeur de la

(1) Cf. EKSTRAND et MAUZELIUS [57].

masse moléculaire, sans y chercher une plus grande précision.

J'ai effectué un grand nombre d'observations, portant sur cinq des glucides étudiés ici : graminoloside et triticoloside, phléoloside, lévulosides d'*Hordeum bulbosum* et de *Psamma arenaria* ; la concentration des liqueurs allait, pour chaque substance, de 1 ou 2 p. 100 à 15 ou 16 p. 100 ; les expériences ont été répétées plusieurs fois, avec des échantillons de provenances différentes ; les taux de cendres, toujours aussi bas que possible, ont été déterminés dans chaque cas, sur les produits secs ; des solutions de saccharose ont été préparées en même temps et utilisées comme contrôle.

Voici quelques-uns des résultats obtenus avec le graminoloside, sur un échantillon particulièrement pur (cendres : 0,15 p. 100) (résultats calculés, sans aucune correction, d'après la formule $M = 18,6 \frac{P}{\Delta}$).

Noms des glucides.	Concentrations.	Abaissement du point de congélation.	Poids moléculaire.
	P.	Δ .	M.
Graminoloside	3,726	0°,05	1 430
	4,620	0°,07	1 230
	9,594	0°,17	1 050
Saccharose (contrôle).....	2,140	0°,13	305
	8,130	0°,49	310
	10,000	0°,61	305

Le poids moléculaire correspondant serait donc compris entre 1 200 et 1 300, c'est-à-dire très voisin de $(C^6H^{10}O^5)^8$; ces nombres se rapprochent de ceux qu'indiquent EKSTRAND et MAUZELIUS pour la graminine de *Trisetum alpestre* ($M = 1 357$) ; ISSOGLIO assigne de même comme formule au graminoloside $C^{48}H^{80}O^{40}$.

Le triticoloside présente un poids moléculaire au moins aussi élevé ; les déterminations qui le concernent fournissent des résultats assez différents suivant les échantillons, ou suivant le mode de traitement subi avant la dissolution (dessiccation, chauffage, etc.) ; les cendres ne représentaient

cependant pas plus de 0,20 p. 100 de substance sèche. Dans certains cas, pour une concentration de 7,35 p. 100, je n'ai pas obtenu plus de 0,03 comme valeur de Δ , ce qui correspondrait à un poids moléculaire supérieur à 4 500, c'est-à-dire à $(C^6H^{10}O^5)^{28}$. Dans d'autres expériences, j'ai trouvé des nombres assez voisins de ceux qu'indiquent EKSTRAND et MAUZELIUS, qui assignent à ce glucide la formule $C^{30}H^{50}O^{25}$, c'est-à-dire $M = 810$. MÜLLER l'assimilait à un dihexoside : $C^{12}H^{22}O^{11}$. Il paraît probable qu'il s'agit là d'états variables de condensation de la molécule.

Le phléoloside et le lévuloside de *Psamma arenaria* m'ont donné, comme à EKSTRAND et MAUZELIUS pour le premier, des résultats voisins de $(C^6H^{10}O^5)^{15}$, c'est-à-dire de $M = 2\,430$, pour des échantillons contenant respectivement 0,7 et 1 p. 100 de cendres.

Quant au lévuloside d'*Hordeum bulbosum*, une série fort homogène de déterminations semble devoir lui faire assigner la formule $(C^6H^{10}O^5)^4$, ou $M = 648$; mais le taux de cendres (1,48 p. 100 de substance sèche) oblige à n'accepter ce résultat que sous réserve de vérifications ultérieures.

Nous pourrions donc conclure de cet ensemble de faits, et sans sortir des données suffisamment établies, que tous ces lévulosides paraissent posséder d'assez grosses molécules, mais dont le degré exact de condensation est difficile à déterminer, à cause de la petitesse des valeurs de Δ aux faibles concentrations, et de l'importance relative des facteurs de perturbation dans les solutions de titre élevé.

En résumé, les plus divergents, parmi les six glucides lévo-gyres étudiés ici, paraissent être le graminoloside et le triticoloside, qui diffèrent à la fois par le pouvoir rotatoire, la solubilité, la viscosité et l'hygroscopicité; leurs points de fusion étant, par contre, à peu près identiques et leurs poids moléculaires sensiblement comparables.

Les autres lévulosides se rapprochent de l'un ou de l'autre de ces deux types; cependant, le phléoloside et le lévuloside de *Psamma arenaria*, voisins du graminoloside par divers caractères, s'en distinguent peut-être par leur pouvoir rotatoire plus élevé, en valeur absolue, et leur solubilité nettement plus faible.

III. — Hydrolyse des lévulosides.

A. — Hydrolyse sous l'action des acides.

J'ai étudié comparativement l'action des acides sur des échantillons des deux lévulosides les plus divergents par leurs propriétés physiques, c'est-à-dire de graminoloside et de triticoloside, très soigneusement purifiés (cendres : 0,15 et 0,20 p. 100), en cherchant à mettre en évidence :

1^o La sensibilité de ces glucides à l'action hydrolysante des acides dilués ;

2^o La comparaison des vitesses d'hydrolyse des deux lévulosides ;

3^o Le rendement pondéral de l'hydrolyse, d'après les résultats obtenus par réduction et par polarimétrie ;

4^o La nature des produits de l'hydrolyse, en vue de déceler éventuellement la présence de glucose à côté du fructose.

1. — SENSIBILITÉ A L'ACTION DES ACIDES.

Je me suis proposé de rechercher si la sensibilité du graminoloside à l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique pouvait être considérée comme comparable à celle du saccharose.

J'ai préparé dans ce but des solutions de concentrations voisines des deux glucides, dont des parties aliquotes, exactement mesurées, étaient traitées parallèlement par des quantités décroissantes d'acide, puis dosées en sucres réducteurs suivant la méthode de G. BERTRAND.

Les titres des solutions de saccharose et de graminoloside étaient respectivement de 4^{gr},168 et 3^{gr},549 p. 100 ; on s'est assuré de leur pureté par l'examen polarimétrique avant l'hydrolyse, qui a donné comme résultats : $[\alpha]_D = +66^{\circ},7$ pour la première ; $-42^{\circ},8$ pour la seconde, soit à peu près exactement les valeurs théoriques.

Un premier essai d'hydrolyse a été effectué dans les conditions suivantes : une portion de chaque liqueur, additionnée d'acide chlorhydrique à la dose de 0^{gr},05 p. 100 (c'est-à-dire

$\frac{N}{70}$), a été maintenue pendant quinze minutes au bain-marie bouillant (température $+ 98^{\circ}$), puis dosée par réduction et examinée au polarimètre, après refroidissement, à la température de $+ 14^{\circ}$; les données obtenues sont résumées ci-après :

Noms des glucides.	Concentration initiale p. 100.	Dosage BERTRAND en mg. de Cu pour :	Réducteur p. 100.	$[\alpha]_D$ à $+ 14$.	Indice de réduction.
Saccharose	4,168	1 cm ³ : 84,5	4,39	— 19°,4	604
Graminoloside ...	3,549	2 cm ³ : 133	3,62	— 88°,5	1 080

Les résultats théoriques, pour l'hydrolyse du saccharose, auraient dû être, à $+ 14^{\circ}$: réducteur 4^{gr},383 p. 100; $[\alpha]_D = - 20^{\circ},5$; indice de réduction 597 (1). L'hydrolyse est donc bien complète dans ces conditions.

Les expériences comparatives ont consisté à prélever un volume exactement mesuré des solutions (1 centimètre cube pour la solution de saccharose; 2 centimètres cubes pour celle de graminoloside), qu'on dilue dans un petit matras avec les quantités d'eau et d'acide chlorhydrique nécessaires pour obtenir la concentration voulue en acide; les matras sont maintenus côte à côte au bain-marie bouillant (température à l'intérieur des liquides : $+ 98^{\circ}$) pendant le temps indiqué; puis tout leur contenu est ajouté à la liqueur cuivrique, pour le dosage par réduction.

On évite ainsi les erreurs dues aux transvasements, sans être obligé d'employer chaque fois de trop grandes quantités des solutions de glucides purs.

Les dilutions suivantes ont été réalisées pour l'acide chlor-

(1) Nous reviendrons plus loin (*Rendement de l'hydrolyse*) sur l'insuffisance apparente de l'hydrolyse du graminoloside (qui devrait donner 3^{gr},92 p. 100 pour le réducteur, et $- 93^{\circ},54$ pour le pouvoir rotatoire, en supposant que le glucide se transforme intégralement en fructose et d'après le rapport théorique 10/9); contentons-nous pour le moment de constater que les données ci-dessus représentent le maximum d'hydrolyse de ce lévuloside sous l'action de l'acide chlorhydrique.

hydrique : $\frac{N}{70}$ (ou 0gr,05 d'acide p. 100) ; $\frac{N}{140}$ (0gr,025 p. 100) ;
 $\frac{N}{250}$ (0gr,015 p. 100) ; $\frac{N}{700}$ (0gr,005 p. 100).

Des témoins sans acide ont été préparés dans les deux cas et dosés après un séjour de cinq minutes au bain-marie.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, en milligrammes de cuivre réduit correspondant à chaque prélèvement.

Titre en ClH.	$\frac{N}{70}$							$\frac{N}{140}$		$\frac{N}{250}$	$\frac{N}{700}$		Témoins sans acide.	
Temps en minutes .	2	3	5	10	15	30	45	3	10	10	5	15	5	5
Saccharose (1 cm ³).		85	88		86	86		87	86	83		87	2	3
Graminoloside (2 cm ³).....	137	137	137	135			135					134	3	3

L'hydrolyse a donc été complète dans tous les cas, même après un séjour de cinq minutes seulement en présence d'acide chlorhydrique à $\frac{N}{700}$.

La sensibilité du graminoloside à l'action de l'acide est donc très grande et tout à fait comparable à celle du saccharose.

Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que les anciens auteurs, qui employaient souvent les acides forts aux concentrations de 1, 2 ou même 5 p. 100, n'aient obtenu maintes fois des résultats suspects (liqueurs brunies, pertes de lévulose, etc.), ces doses d'acides étant considérablement supérieures à celles qui sont strictement nécessaires pour réaliser l'hydrolyse des lévulosides.

Nous allons voir dans l'expérience suivante, légèrement différente, que le triticoloside est tout aussi sensible que le graminoloside à l'action des acides.

2. -- COMPARAISON DES VITESSES D'HYDROLYSE DES LÉVULOSIDES.

Dans les conditions opératoires réalisées ci-dessus, l'hydrolyse s'accomplit trop rapidement pour qu'il soit possible d'utiliser le phénomène à la comparaison des lévulosides entre eux. Mais, si on en réduit la vitesse, soit par l'abaissement de la température du bain-marie, soit par la diminution du taux de l'acide employé, soit par la substitution d'un acide faible à l'acide chlorhydrique, il deviendra alors plus facile de se rendre compte s'il existe ou non des différences entre les glucides étudiés, en ce qui concerne la marche de la réaction hydrolysante.

J'ai effectué dans ce but les expériences suivantes, en disposant au bain-marie, réglé pour une température donnée, des séries de matras égaux, renfermant, les uns du graminoside, les autres du triticoloside, à concentrations égales et additionnés de la même dose d'acide ; de temps à autre, le contenu de deux matras correspondants était traité simultanément par la liqueur cuivrique pour le dosage BERTRAND.

Les dilutions réalisées pour l'acide chlorhydrique ont été : $\frac{N}{70}$ (0gr,05 p. 100) ; $\frac{N}{140}$ (0gr,025 p. 100) ; $\frac{N}{1000}$ (0gr,0036 p. 100) ; j'ai aussi employé l'acide acétique, aux titres N (6 grammes p. 100) et $\frac{N}{4}$ (1gr,5 p. 100).

Les résultats, exprimés uniformément en milligrammes de cuivre réduit correspondant à 5 centimètres cubes de liqueur hydrolysée, sont résumés dans le tableau ci-contre (la température du bain-marie ainsi que les concentrations en lévulosides sont indiquées pour les différents cas) et donnent lieu aux remarques suivantes.

A + 80°, avec l'acide chlorhydrique à $\frac{N}{70}$, ou l'acide acétique normal, l'hydrolyse est donc encore trop rapide pour permettre les comparaisons cherchées.

TABLEAU XII
 Comparaison des vitesses d'hydrolyse du graminoside et du triticoside.

Acide employé.....	CIII.												CH ³ .COOH.
	N 70		N 150		N 1 000						N		
Titre en acide													N 4
Température du bain-marie.	+ 80°		+ 52°		+ 80°						+ 80°		÷ 80°
Concentration en lévulo- sides p. 100.....	1,148		1,202		1,006						1,006		1,006
Durée du séjour au bain- marie	1 h.	2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	1 h.	2 h.	
Graminoloside°	111	107	18	35	45	15		36	45	50	104	50	
Triticoloside	109	102	26	37	50	60	79	85	87	85	100	45	
												62	

Mais avec l'acide acétique à $\frac{N}{4}$, à la même température, ou l'acide chlorhydrique à $\frac{N}{140}$, à $+52^{\circ}$, la réaction devient beaucoup plus lente et nécessite plusieurs heures pour s'accomplir.

On peut alors constater que la vitesse d'hydrolyse des deux lévulosides, dans ces conditions, se montre tout à fait identique.

Les essais effectués avec l'acide chlorhydrique à $\frac{N}{1\,000}$ sembleraient cependant indiquer une différence à cet égard entre le graminoside et le triticoside, ce dernier paraissant s'hydrolyser plus rapidement. Mais il convient de remarquer qu'à cette extrême dilution de l'acide il suffit de quelques traces d'impuretés pour retarder considérablement l'action hydrolysante. S'il y figure des sels alcalins d'acides faibles, tels que de l'acétate de sodium, c'est le dernier acide qui se substitue à ClH dans la réaction, et l'on conçoit que l'hydrolyse du glucide correspondant soit notablement ralentie dans la proportion même où s'est effectuée cette substitution (1).

On peut donc conclure avec certitude que la sensibilité des deux lévulosides à l'hydrolyse par les acides ne présente aucune différence appréciable, la vitesse de réaction dans des conditions identiques étant la même pour l'un et pour l'autre.

On voit aussi qu'il est absolument inutile d'employer des doses d'acide chlorhydrique supérieures à $\frac{N}{100}$, en portant à l'ébullition pendant cinq à dix minutes, pour réaliser l'hydrolyse de ces glucides, à condition qu'ils ne soient pas en présence d'une trop grande quantité de sels alcalins d'acides faibles.

(1) Surtout si la proportion d'acétate (qui constitue, en raison même de leur mode de préparation, l'une des impuretés les plus fréquentes des lévulosides extraits des végétaux) est telle qu'il en subsiste à l'état de sel neutre, en présence de l'acide acétique libéré par la double décomposition, ce qui vient encore paralyser l'action de ce dernier acide. (Cf. COLIN et BELVAL [35].)

3. — RENDEMENT PONDÉRAL DE L'HYDROLYSE.

La formule préconisée par DUBRUNFAUT, et généralement adoptée pour représenter l'hydrolyse des lévulosides (comme aussi de la plupart des holosides complexes) :



suppose un rendement pondéral de 180/162, ou 10/9. Or il a été plusieurs fois signalé par les auteurs, à propos de divers lévulosides, que le dosage des sucres réducteurs formés dans la réaction fournissait ordinairement des résultats différant quelque peu, par défaut, de ces données théoriques.

KILIANI [69], dans son travail classique sur l'inuline, paraît être le premier à avoir constaté le fait et l'attribue à une hydrolyse incomplète. PH. DE VILMORIN et LEVALLOIS [120], qui aboutissent à la même conclusion, évaluent à 1/10 environ du rendement théorique le déficit obtenu dans leurs expériences. CHEVASTELON [25] signale des faits analogues pour son « inuline » des bulbes d'Ail.

KELLER [68] pour le triticoside (7^{gr},8624 au lieu de 7^{gr},9204), HARLAY [64] pour le graminoloside (0^{gr},500 au lieu de 0^{gr},507, pour 0^{gr},4564 d'hydrolysable, c'est-à-dire $\frac{190}{173,4}$ (1) au lieu de $\frac{180}{162}$), trouvent encore des différences, minimales il est vrai, mais toujours dans le sens d'une insuffisance de rendement. Une étude plus précise de l'hydrolyse de ces deux lévulosides (2) montre qu'il s'agit en réalité de nombres fort voisins de ceux de PH. DE VILMORIN et LEVALLOIS. Il en est de même, d'après un travail récent (A. AUGEM [3]) pour l'irisine de l'Iris des marais.

Mais l'interprétation de ces derniers résultats paraît comporter, comme nous allons le voir, des conclusions assez différentes de celles des précédents auteurs.

On peut aussi bien admettre, en effet, que l'hydrolyse

(1) $\frac{190}{172}$ d'après une autre publication du même auteur [64a].

(2) Cf. H. COLIN et A. DE CUGNAC [39].

est complète, mais qu'elle s'effectue sans augmentation de poids, pour les glucides considérés. Cette nouvelle hypothèse aurait d'ailleurs l'avantage de rendre compte en même temps d'un autre désaccord apparent de la théorie avec les faits observés. Je veux parler du pouvoir rotatoire des produits d'hydrolyse de ces lévulosides.

On sait qu'en calculant celui-ci d'après le rendement théorique de $10/9$, on est amené à le considérer comme inférieur en valeur absolue (et souvent de $1/10$ environ, si l'on se reporte aux résultats des auteurs), à celui du fructose pur. C'est ce qui avait conduit TANRET à penser qu'il devait se former environ $1/12$ de glucose au cours de l'hydrolyse de l'inuline (1).

Mais, si la concentration réelle en sucres réducteurs est moindre elle-même de $1/10$ que la quantité prévue par la théorie, il faudrait augmenter d'autant, en valeur absolue, l'expression du pouvoir rotatoire correspondant à la déviation polarimétrique observée. On retrouverait alors le pouvoir rotatoire du fructose, ce qui concorderait, comme on le verra plus loin, avec les résultats analytiques, concluant à la formation exclusive du sucre cétonique dans l'hydrolyse des lévulosides qui nous occupent.

C'est pourquoi j'ai étudié le rendement et le pouvoir rotatoire des produits d'hydrolyse du graminolosite et du triticolosite, en les comparant avec des solutions d'égale concentration de fructose pur, traitées parallèlement aux précédentes par la même dose d'acide chlorhydrique, afin d'éviter toute erreur attribuable à une altération des liqueurs ou à la présence d'acide libre au moment des observations.

(1) Cette hypothèse avait trouvé d'autant plus de crédit qu'elle paraissait confirmée par les résultats du dosage du fructose par précipitation à l'état de lévulosate de calcium. On sait maintenant, depuis les travaux de LOBRY DE BRUYN et VAN EKENSTEIN [77], sur les isomérisations des sucres en milieu alcalin, que cette démonstration ne saurait suffire, puisque, au cours du traitement, une certaine proportion de fructose est toujours capable de se transformer en glucose.

Depuis lors, d'ailleurs, les recherches de BOURQUELOT et BRIDEL [18], basées sur leur méthode biochimique d'obtention du méthylglucoside β , ont établi, d'une manière concluante, l'absence complète du sucre aldéhydique dans les produits d'hydrolyse de l'inuline.

a. — Pouvoir réducteur des produits d'hydrolyse.

Pour éliminer autant que possible les causes d'erreur systématiques dues aux modes de préparation ou de prélèvement des solutions, j'ai pris soin d'opérer dans des conditions variées : hydrolyse d'une solution concentrée dont on prélevait après refroidissement les quelques centimètres cubes nécessaires pour le dosage BERTRAND ; dilution d'un faible volume de la même liqueur dans le matras à hydrolyse, pour en employer intégralement le contenu dans le dosage ; hydrolyse d'un plus grand volume d'une solution diluée préalablement préparée ; mesure directe du pouvoir réducteur par la décoloration d'un volume connu de liqueur de FEHLING, etc.

D'autre part, la comparaison avec des solutions identiques de fructose permet de considérer les résultats obtenus comme indépendants des procédés de dosage utilisés.

Les liqueurs étaient préparées par pesée de quantités égales, soit de fructose, soit de lévulosides, parfaitement desséchés, et qu'on diluait dans un même volume d'eau.

Dans tous les cas, les prélèvements étaient toujours effectués avec les mêmes pipettes et dans les mêmes conditions, pour les solutions de lévulosides et pour celles de fructose, et les dosages répétés souvent un grand nombre de fois.

Pour réaliser l'hydrolyse, on a employé des concentrations diverses allant de l'acide chlorhydrique décimormal à l'acide centinormal, avec des durées de séjour au bain-marie bouillant de dix minutes à une demi-heure.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant, toujours exprimés en milligrammes de cuivre correspondant aux prises d'essai, identiques dans chaque cas pour le fructose et les lévulosides (et dans une expérience le saccharose), soumis ensemble à l'action de l'acide chlorhydrique.

Noms des glucides.	Concentration initiale.	Cuivre réduit (mg.) par prise d'essai.							
		D'après les dosages.						Moyenne des dosages.	D'après la théorie.
Graminoloside	0,444	162	165	164	162	158	155	161	173
Fructose	0,444	160	162	158	162	160	159	160	159
Saccharose	0,444	171	170	166				169	167
Graminoloside	0,394	145	149	147				147	157
Fructose	0,394	144	143	143	145			144	145
Graminoloside	1,682	154						154	166
Triticoloside.....	1,682	149						149	166
Fructose	1,682	152	152					152	152
Graminoloside	1,775	71	72	70				71	77
Fructose	1,775	69	70	71				70	70
Graminoloside.....	3,550	129	131	128	134	130	129	130	143
Fructose	3,550	126	127	128	127	130		128	130

J'ai aussi effectué l'expérience suivante :

Des volumes égaux d'une même liqueur de FEHLING, fraîchement préparée, ayant été disposés dans une série de capsules, on les additionne de volumes croissants, exactement mesurés, de solutions d'égale concentration de fructose ou de graminoloside, parallèlement traitées par l'acide chlorhydrique centinormal ; on les porte ensemble à l'ébullition, et on observe, après un moment de repos, pour quelle quantité de chacune des liqueurs se produit la décoloration. Les résultats sont les suivants :

Fructose pur { 16 cm³ : légère coloration.
 { 17 cm³ : décoloration.

Graminoloside..... { 15 cm³ : coloration nette.
 { 16 cm³ : décoloration presque complète.
 { 17 cm³ : décoloration complète.

La théorie prévoyait pour ce dernier ; la décoloration, pour 14^{cm³,5}.

On voit, par cet ensemble de dosages, que le pouvoir réducteur des lévulosides hydrolysés est toujours sensiblement égal à celui d'une solution de fructose de même concentration que la solution initiale de graminoloside ou de triticoloside.

Autant dire que la transformation en sucres réducteurs s'accomplit, pour ces substances, sans augmentation de poids, comme si chaque molécule $C^6H^{10}O^5$ se trouvait déjà associée, dans le glucide complexe lui-même, à une molécule d'eau (1). Cette association peut paraître difficile à concevoir, si l'on essaie de se demander comment se répartissent ou s'attachent, dans la molécule complexe, les groupements H^2O . Mais il ne s'agit pas ici d'en proposer une explication théorique: notre but est seulement de déterminer expérimentalement la valeur réelle du rendement de l'hydrolyse.

En tout cas, on ne saurait s'en tenir à l'interprétation de PH. DE VILMORIN et LEVALLOIS [120], qui attribuaient à une hydrolyse incomplète les résultats analogues (154 milligrammes de cuivre au lieu de 175) obtenus par eux dans l'hydrolyse de l'inuline. On a vu plus haut la sensibilité des lévulosides des Graminées à l'action des acides; la comparaison avec une solution identique de saccharose montre que les conditions opératoires employées étaient certainement suffisantes pour réaliser l'hydrolyse; enfin, la généralité du phénomène, constaté jusqu'à maintenant pour des lévulosides très différents entre eux (graminoloside, triticoloside, irisine, inuline), ne paraît autoriser qu'une conclusion: c'est qu'après hydrolyse le poids de sucre réducteur présent dans la liqueur n'est pas différent de celui du fructose contenu dans une solution de même concentration que les solutions initiales de lévulosides. L'insuffisance de rendement par rapport à la théorie serait donc en réalité de $1/9$ au lieu de $1/10$ (c'est d'ailleurs habituellement à 88 ou 89 plutôt qu'à 90 p. 100 du rendement théorique, c'est-à-dire à $1/9$ plutôt qu'à $1/10$ en moins, que les données publiées par PH. DE VILMORIN et LEVALLOIS font ressortir les résultats de leurs expériences sur l'inuline). Le rendement pondéral de l'hydrolyse, pour les substances étudiées, serait donc sensiblement égal à l'unité.

(1) Ce n'est pas, en effet, d'eau d'interposition qu'il paraît s'agir ici, mais bien d'une liaison moléculaire, car l'inuline et les substances analogues, préalablement desséchées comme dans les présentes expériences, supportent la température de $+ 180^\circ$, sous le vide barométrique, sans perdre aucune trace d'eau.

b. — Pouvoir rotatoire des produits d'hydrolyse.

Comme dans les expériences précédentes, j'ai préparé simultanément des solutions de fructose pur et des liqueurs de même concentration de graminolosite ou de triticolosite ; je les ai toutes additionnées de quantités égales d'acide chlorhydrique, et soumises ensemble à la température du bain-marie, pendant dix à vingt minutes. Elles étaient ensuite refroidies, neutralisées par une goutte de solution de soude, et les volumes complétés en les égalisant rigoureusement ; finalement on les disposait côte à côte dans des tubes polarimétriques soigneusement vérifiés, de 2 décimètres de longueur, qu'on abandonnait quelque temps au voisinage du polarimètre pour éviter toute différence de température.

Les observations, répétées plusieurs fois dans chaque cas, et dont on prenait la moyenne, ont servi à calculer les valeurs du pouvoir rotatoire correspondant : 1^o au poids de réducteur d'après le dosage BERTRAND effectué sur chaque liqueur ;

2^o A la concentration initiale avant le traitement par l'acide ;

3^o Au rendement théorique 10/9 de la réaction d'hydrolyse.

On trouvera, en regard, le pouvoir rotatoire du fructose selon JUNGFLISCH et GRIMBERT : $[\alpha]_D = -101^{\circ},38 + 0,56 t$.

TABLEAU XIII

Noms des glucides.	Tempé- rature. t°.	Concen- tration initiale. C.	Pouvoir rotatoire après hydrolyse.			Pouvoir rotatoire théorique du fructose à t°.
			D'après C.	D'après les dosages.	D'après le rendement théorique. 10/9.	
Graminolosite	+ 14°,5	1,682	— 93°,2	— 92°,0	— 83°,9	— 93°,3
Triticolosite.....	+ 14°,5	1,682	— 93°,2	— 94°,5	— 83°,9	
Fructose	+ 14°,5	1,682	— 93°,2	— 93°,3		
Graminolosite	+ 14°,0	1,775	— 94°,5	— 92°,0	— 84°,5	— 93°,6
Fructose	+ 14°,0	1,775	— 94°,5	— 94°,2		
Graminolosite	+ 16°,0	3,550	— 92°,4	— 93°,0	— 83°,0	— 92°,4
Fructose	+ 16°,0	3,550	— 92°,4	— 93°,6		
Graminolosite (1) .	+ 14°,0	6,788	— 92°,1	— 94°,0	— 83°,5	— 93°,6

(1) Pas de comparaison directe avec le fructose dans cette expérience.

Dans tous les cas, la déviation observée s'est toujours montrée identique pour les solutions de fructose et pour celles des lévulosides : il en résulte que, si l'on calcule la valeur du pouvoir rotatoire d'après la concentration initiale, on obtient exactement le même résultat pour les produits d'hydrolyse du graminoside ou du triticoloside que pour le fructose pur ; les résultats des dosages introduisent quelques divergences, mais qui sont, pour les trois glucides, de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences, et qui ne font que rendre plus vraisemblable l'assimilation de leurs pouvoirs rotatoires ; ce n'est qu'en se basant théoriquement sur le rendement de 10/9 qu'on obtient des nombres inférieures de 1/9 ou 1/10 à celui qui caractérise le fructose.

C'est vraisemblablement en calculant d'après le rendement théorique que les anciens expérimentateurs ont souvent obtenu des valeurs voisines de -82° ou -83° pour le pouvoir rotatoire des lévulosides hydrolysés.

En résumé, la considération du pouvoir rotatoire après hydrolyse aussi bien que celle du pouvoir réducteur nous amènent à conclure que tout se passe comme si le sucre réducteur formé était uniquement du fructose, et si la transformation s'effectuait sans augmentation de poids, c'est-à-dire avec un rendement égal à l'unité.

Cela obligerait évidemment à renoncer à la formule traditionnelle $(C^6H^{10}O^5)^n$ pour représenter ces lévulosides ; on sait d'ailleurs qu'elle n'est plus guère admise sans quelques réserves (1), et que les analyses élémentaires sur lesquelles on peut s'appuyer pour la préconiser ne sauraient sans doute, en raison des impuretés toujours présentes, apporter une certitude absolue quant à l'absence ou à la présence d'une molécule d'eau associée à chaque groupe $C^6H^{10}O^5$.

(1) KILIANI [69] lui-même ne lui accordait déjà qu'un crédit limité. Cf. par exemple les insuffisances de carbone par rapport à la formule traditionnelle qu'il signalait pour l'inuline, après PARNELL et CROOKEWIT.

4. — NATURE DES PRODUITS D'HYDROLYSE DES LÉVULOSIDES.

L'hydrolyse ne saurait faire apparaître, en dehors du fructose, qu'une petite proportion de glucose, comme il en a longtemps été signalé dans les produits d'hydrolyse de l'inuline. En calculant d'après la différence entre le pouvoir rotatoire du fructose pur et celui qui résulterait du rendement théorique 10/9, on trouve qu'il faudrait supposer la présence de 6 parties environ de glucose pour 94 de fructose, soit environ 1/16 de sucre aldéhydique.

La recherche se borne donc à essayer de déceler la présence du glucose dans les produits d'hydrolyse et à s'assurer, à titre de contrôle, que le mélange constitué par 94 parties de fructose et 6 parties de glucose serait nettement discernable dans les conditions des expériences.

J'ai employé pour cela les deux méthodes classiques d'oxydation, par l'iode et par le brome, en opérant comparative-ment sur des solutions d'égale concentration de graminolose, de triticolose (hydrolysés par un quart d'heure d'ébullition en présence d'acide chlorhydrique centinormal), de mélange 94 parties fructose + 6 parties glucose, de fructose pur et de glucose pur.

a. — Recherche du glucose par l'iode.

On fait agir en milieu alcalin, suivant la méthode de H. BOUGAULT [12], en employant une solution d'iode décimale et le mélange de soude et de phosphate disodique préconisé, pour diminuer le plus possible l'oxydation du fructose, par H. COLIN et O. LIÉVIN [42], le temps de contact étant d'environ une heure et le dosage effectué par une solution d'hyposulfite de sodium à environ 2^{gr},5 par litre.

On a préparé cinq tubes, contenant chacun 10 milligrammes des substances à essayer, énumérées ci-dessus ; de plus, on en a ajouté un autre, comme témoin, renfermant seulement

la même quantité d'iode que les précédents, mais sans glucides.

Les résultats sont exprimés en centimètres cubes de solution d'hyposulfite, et les différences calculées par rapport au témoin à iode seul.

Témoin à iode seul.	Graminoloside hydrolysé.	Triticoloside hydrolysé.	Mélange 94 p. fructose + 6 p. glucose.	Fructose pur.	Glucose pur.
43,4	43,5	43,5	42,7	43,4	34,7
Différences.	+ 0,1	+ 0,1	— 0,7	— 0,0	— 8,7

L'iode n'a donc été fixé qu'en quantité insignifiante par les liqueurs d'hydrolyse de graminoloside et de triticoloside ; la présence de la proportion théorique de 1/16 de glucose serait facilement reconnue dans les conditions de l'expérience ; le résultat observé pour 10 milligrammes de glucose pur correspond sensiblement à celui qu'indiquerait l'absence de toute proportion appréciable de glucose dans les produits d'hydrolyse des lévulosides.

b. — Recherche du glucose par le brome.

Le brome agit en milieu neutre, mais beaucoup plus lentement que l'iode en milieu alcalin. Les solutions ont été laissées en contact avec le métalloïde pendant deux jours, à la température du laboratoire (+ 15°). A la fin de l'expérience, on chasse l'excès de brome par ébullition, et un dosage BERTRAND mesure la quantité de sucres réducteurs restée inaltérée.

Les cinq solutions de glucides indiquées plus haut ont été préparées ; on en a ajouté deux autres, contenant les mêmes quantités de graminoloside et de triticoloside non hydrolysés.

La quantité de brome employée dans chaque tube était nettement insuffisante pour oxyder la totalité du sucre aldéhydique présent dans le tube à glucose pur ; elle était néanmoins largement suffisante pour déceler le mélange de glucose et de fructose.

Voici les résultats, en milligrammes de cuivre réduit, d'après les dosages :

Graminoloside.		Triticoloside.		Mélange 94 p. fructose + 6 p. glucose.	Fructose pur.	Glucose pur.
Hydrolysé.	Non hydrolysé.	Hydrolysé.	Non hydrolysé.			
94	0	94	0	89	92	83

Ici encore, on voit que la méthode ne révèle aucune proportion appréciable de glucose dans les produits d'hydrolyse des lévulosides, tandis que, s'il s'en trouvait environ 1/16, sa présence aurait été facilement reconnue.

* * *

En résumé :

1^o La sensibilité des deux lévulosides à l'action hydrolysante des acides est très grande et comparable à celle du saccharose. Dans les conditions habituelles, il suffit largement de les soumettre à l'ébullition pendant dix minutes, en présence d'acide chlorhydrique centinormal pour obtenir leur transformation complète en réducteur.

2^o La vitesse d'hydrolyse, de même que la sensibilité vis-à-vis des acides, se montre absolument équivalente pour les deux substances, à condition, naturellement, qu'elles soient bien purifiées.

3^o Le rendement pondéral de l'hydrolyse, d'après de nombreuses expériences comparatives effectuées parallèlement sur les lévulosides et sur le fructose, paraît être très sensiblement égal à l'unité, c'est-à-dire que la transformation en sucres réducteurs s'accomplirait sans augmentation de poids, comme si la molécule de ces lévulosides possédait déjà une molécule d'eau associée à chaque groupe $C^6H^{10}O^5$.

4^o Les produits d'hydrolyse du graminoloside et du triticoloside ne paraissent ni l'un ni l'autre renfermer trace de glucose et ne sont donc constitués que de fructose exclusivement.

B. — Hydrolyse sous l'action des diastases.

On sait que les lévulosides sont ordinairement considérés, à juste titre, comme particulièrement rebelles à l'hydrolyse par les diastases et, par suite, à l'utilisation par les organismes, animaux ou végétaux (1). La plupart sont signalés comme infermentescibles, résistent à l'action des préparations diastasiques habituelles (sucrase, amylase, maltase etc.) et ne se laissent transformer en sucres réducteurs que par des agents d'hydrolyse spécialement actifs (poudres ou liquides fermentaires de *Sterigmatocystis nigra*, de quelques *Mucor*, etc.).

Quelques-uns ont cependant été indiqués par les anciens auteurs comme fermentant sous l'action de la Levure, ou s'hydrolysant en présence de divers enzymes, parmi lesquels on n'est pas peu surpris de voir figurer la diastase du malt (MÜLLER [88], à propos du triticoloside ; voir plus loin). Mais on sait que les précautions antiseptiques n'étaient pas toujours scrupuleusement observées, autrefois, dans les essais de ce genre, et il se peut que les hydrolyses rapportées à des ferments déterminés aient été, en réalité, le fait de bactéries banales, introduites accidentellement.

Néanmoins, les résultats des analyses d'organes (Voir plus haut : *Technique* et *Chapitre II*) et diverses expériences préliminaires (COLIN et DE CUGNAC [39]) nous ont fait voir que certains au moins des lévulosides des Graminées se laissaient attaquer par la sucrase (Voir aussi BELVAL [5]) ; d'autre part, des faits analogues ont été constatés pour quelques autres glucides lévogyres, tels que la synanthrine (COLIN [30]), ou l'un des principes lévogyres de l'*Iris fœtidissima* (AUGER [3]), peut-être encore l'un ou l'autre des produits retirés des bulbes d'Échalote ou d'Oignon (CHEVASTELON [25]), etc.

C'est ce qui m'a amené à étudier comparativement, sur divers lévulosides purifiés, l'action de l'amylase et celle de la sucrase.

(1) Cf. H. COLIN et V. ESTIENNE [40a], V. ESTIENNE [59].

1. — ACTION DE L'AMYLASE.

La préparation employée était une poudre de diastase commerciale de malt. Les essais ont porté sur le graminoloside, le triticoloside et l'amidon, avec un témoin à eau distillée pour mesurer le pouvoir réducteur propre de la diastase utilisée.

A 20 centimètres cubes de chaque solution, on a ajouté 100 milligrammes de poudre de diastase et quelques centimètres cubes de toluène comme antiseptique ; puis les flacons ont été abandonnés côte à côte à l'étuve à $+ 37^{\circ}$, et des prises d'essai prélevées de temps à autre, pour être dosées suivant la méthode BERTRAND.

Voici les résultats, exprimés en milligrammes de cuivre réduit par chaque prise d'essai (de 5 centimètres cubes).

Action de l'amylase.

Noms des glucides.	Concentra- tion des solutions p. 100	Durée du contact avec la diastase, en jours.			
		1 jour.	4 jours.	9 jours.	19 jours.
Graminoloside.....	3,024	22	25	26	31
Triticoloside	2,904	22	23	26	31
Amidon.....	1,750	99	112	113	121
Eau distillée		22	23	26	27

On peut conclure de cette expérience que le graminoloside et le triticoloside sont l'un et l'autre inattaquables par l'amylase. On ne connaît d'ailleurs jusqu'ici aucun lévuloside qui soit hydrolysable par ce ferment. Seul MÜLLER [88] avait signalé le triticoloside comme « facilement transformable en réducteur par la distase » ; mais il paraît vraisemblable qu'il avait eu affaire à quelque contamination par des micro-organismes. Pour le graminoloside, V. HARLAY [64] le rapporte comme résistant à l'action de la diastase de malt, de même qu'à celle de l'amylase salivaire. Il n'avait pu non plus en obtenir l'hydrolyse par le suc d'expression des parties vertes de la plante, où il avait reconnu la présence d'amylase.

Il semble donc suffisamment établi que l'amylase est incapable d'hydrolyser les lévulosides des Graminées.

2. — ACTION DE LA SUCRASE.

On a vu plus haut (chap. II) les résultats des expériences effectuées sur les liqueurs d'extraction de diverses Graminées, et on a pu constater que, dans certains cas, l'addition de sucrase à ces extraits paraissait déterminer l'hydrolyse, non seulement du saccharose, mais aussi des lévulosides qui y étaient contenus.

Il restait à examiner l'action de cette diastase sur les glucides purs, en les étudiant comparativement, pour reconnaître les différences qui peuvent exister à cet égard entre les divers lévulosides.

J'ai employé concurremment, pour pouvoir contrôler éventuellement leurs effets respectifs, deux préparations diastasiques de Levure, riches en sucrase : d'une part, une « solution de sucrase » obtenue par autolyse suivant la méthode de H. COLIN [27] ; d'autre part, un macéré de « poudre d'invertine », ou Levure tuée par l'alcool, suivant la méthode de BOURQUELOT [13] (1).

Des essais préliminaires ayant fait apparaître comme à peu près équivalente l'activité des deux liqueurs sur le saccharose (hydrolyse totale d'une solution de saccharose à 2 p. 100, à la température du laboratoire, par 1 centimètre cube de liqueur diastasique p. 100 de solution, terminée en moins de vingt-quatre heures), j'ai réalisé l'expérience de la façon suivante :

Des solutions à 2 ou 3 p. 100 de chacun des lévulosides ont été divisées en deux fractions, qu'on a additionnées simultanément, l'une d'autolysat de sucrase, l'autre de macéré d'invertine, à raison de 4 ou 5 p. 100 suivant les cas, et abandonnées sous toluène (en quantité suffisante pour former une couche continue à la surface du liquide, prévenant à la fois toute altération et toute évaporation des liqueurs), à la

(1) Macéré obtenu en laissant vingt-quatre heures en contact, sous toluène, à la température du laboratoire, 20 grammes de poudre d'invertine avec 100 centimètres cubes d'eau et conservant, toujours sous toluène, la solution filtrée. La poudre fermentaire m'avait été obligeamment fournie par MM. BARDÉL, à qui je suis heureux d'adresser ici mes remerciements.

température du laboratoire (1). De temps à autre, toutes les liqueurs ont été observées au polarimètre, et les déviations notées soigneusement. L'expérience a été arrêtée au bout de soixante jours et a porté sur les glucides suivants : graminolose, triticolose, phléolose, lévuloses d'*Hordeum bulbosum*, de *Psamma arenaria* et d'*Agrostis alba*.

Sur le tableau qui suit, les résultats sont exprimés en différences angulaires (degrés et centièmes) entre les déviations observées et la rotation initiale.

TABLEAU XIV
Action de la sucrase.

Noms des glucides.	Préparation diastasique p. 100.		Concentration en glucides.	Différences angulaires observées après :							
				1 jour	10 j.	15 j.	20 j.	30 j.	45 j.	60 j.	
Graminoloside.....	Sucr. (1)	4	1,450	0°,07	0°,94	1°,07	1°,14	1°,17	1°,27	1°,27	
	Inv. (2)	4	1,450	0°,07	0°,27	0°,37	0°,44	0°,57	0°,70	0°,80	
	Sucr. (3)	4	1,450	0°,07	0°,27		0°,64	0°,84		1°,00	
Triticoloside	Sucr.	5	3,309	0	0	0		0	0	0	
	Inv.	5	3,309	0	0	0	0	0	0	0	
Phléoloside	Sucr.	4	1,930				0°,07	0°,30	0°,37	0°,54	
	Inv.	4	1,930		0°,10		0°,20	0°,37	0°,47	0°,54	
Lévuloside d' <i>Hordeum bulbosum</i> ...	Sucr.	5	2,532	0	0	0	0	0	0	0	
	Inv.	5	2,532	0	0	0	0	0	0	0	
Lévuloside de <i>Psamma arenaria</i> .	Sucr.	4	2,067	0°,04	0°,20		0°,44	0°,47	0°,64	0°,90	
	Inv.	4	2,067	0°,04	0°,20		0°,37	0°,47	0°,64	0°,80	
Lévuloside d' <i>Agrostis alba</i>	Sucr.	5	2,410	0°,03	0°,37		0°,50	0°,63	0°,73	0°,83	
	Inv.	5	2,410	0°,03	0°,10		0°,20	0°,27	0°,33	0°,40	

En opérant à l'étuve à $+ 37^{\circ}$, les autres conditions étant semblables, on obtiendrait une hydrolyse beaucoup plus

(1) Dans un cas (indiqué sur le tableau), la solution a été additionnée d'acide acétique, jusqu'à $pH = 6$ environ, pour favoriser l'action de la sucrase (un témoin sans sucrase montrait d'ailleurs que, dans les conditions de l'expérience, l'acide seul ne pouvait provoquer à cette dose la moindre trace d'hydrolyse). Mais tous les autres essais ont été effectués sans aucune addition d'acide.

(2) Avec acide acétique à $pH = 6$.

(3) Sans acide acétique, ainsi que tout ce qui suit.

rapide : en une dizaine de jours, la sucrase aurait complètement transformé en réducteur une solution à 2 ou 3 p. 100 de graminolosite. Mais, à la température du laboratoire, on a l'avantage de se mettre à l'abri, même en présence d'un peu d'acide, de toute hydrolyse non attribuable au ferment.

Cette expérience me paraît comporter les conclusions suivantes :

1^o L'action des deux produits fermentaires essayés est tout à fait équivalente, en ce qui concerne les lévulosides des Graminées : les hydrolyses obtenues avec la sucrase préparée par autolyse se répètent indifféremment avec l'invertine de Levure tuée par l'alcool.

Faudra-t-il en déduire que l'une et l'autre renferment une diastase spécialement caractérisée par son activité à l'égard de ces lévulosides (1)? Mais celle-ci sera-t-elle la même que celle qui s'attaque à l'un des principes lévogyres de l'*Iris foetidissima* ou à la synanthrine (qui diffère, par la présence du glucose dans ses produits d'hydrolyse, des lévulosides des Graminées, dont on a vu plus haut qu'ils ne contiennent que du fructose)?

Sinon devra-t-on admettre que c'est la saccharase elle-même qui agit en l'occurrence? Mais que deviendrait alors la notion classique de la spécificité de cette diastase, définie depuis Emil FISCHER [61], comme ne se portant que sur la liaison glucose-fructose telle qu'elle existe dans le sucre de canne (2).

Ces questions, qui restent ouvertes, et que de nouvelles expériences permettraient seules de trancher, suffisent à montrer l'importance des présentes constatations.

2^o L'étude de la sensibilité des divers lévulosides vis-à-vis de la sucrase amène à les répartir en deux groupes :

D'une part, ceux qui se laissent hydrolyser par la sucrase, comme le graminolosite, le phléoloside, les lévulosides de *Psamma arenaria* et d'*Agrostis alba* ;

D'autre part, ceux qui se montrent entièrement rebelles

(1) Cf., sur la spécificité des diastases, BRIDEL [19].

(2) Voir aussi BOURQUELOT et BRIDEL [15].

à l'action de ce ferment (1), comme le triticoloside et le lévuloside d'*Hordeum bulbosum*.

On retrouve donc ici encore l'opposition, déjà constatée à propos de leurs propriétés physiques, entre le graminoloside et le triticoloside. Mais, alors qu'il ne s'agissait précédemment que de différences de degré, qui pouvaient être variables sous l'influence de quantités souvent minimes d'impuretés, le caractère tiré de l'action de la sucrase manifeste au contraire entre les deux glucides une distinction bien tranchée, puisque le triticoloside reste inaltéré en présence de la diastase qui hydrolyse le graminoloside.

Or on admet généralement que des divergences de cet ordre sont l'indication d'une différence intime de structure, même lorsque celle-ci ne paraît pas décelable autrement. C'est sans doute à cette manière de voir qu'il convient de se ranger, tout au moins en ce qui concerne les mieux caractérisés des glucides lévogyres des Graminées.

Il y aurait donc, chez ces plantes, au moins deux catégories bien distinctes de lévulosides, séparées par tout un ensemble de caractères différentiels, et ayant comme types l'une le graminoloside, l'autre le triticoloside. Les autres viendraient s'y rattacher, avec, parfois, quelques variations de moindre importance, comme celles qui paraissent devoir faire séparer le phléoloside du graminoloside.

* *

On voit que l'étude approfondie de ces substances, bien loin de permettre leur assimilation générale à l'unique « principe lévogyre des Monocotylédones », des anciens auteurs, fait au contraire ressortir de façon plus précise l'importance des caractères distinctifs qui séparent certaines d'entre elles.

Doit-on s'en étonner, en comparant cette diversité des lévulosides à l'apparente uniformité de l'amidon ou de la cellulose? Mais on sait maintenant qu'il existe, suivant la

(1) Et non pas beaucoup moins sensibles, comme de premiers essais (en présence d'un peu d'acide acétique, à l'étuve à + 37°) l'avaient fait écrire antérieurement (H. COLIN et A. DE CUGNAC [39]).

provenance des glucides rangés sous ces noms généraux, toute une série de variations, séparées par divers caractères physiques ou chimiques (solubilité, vitesse d'hydrolyse, rendement en produits de dégradation ou de transformation, tels que furfurool, lévoglucosane, etc.), qui paraissent correspondre à des différences de constitution chimique (1) et obligent à ne plus parler désormais que *des* amidons ou *des* celluloses, pour bien marquer leur spécificité.

D'autre part, on connaît, chez des plantes encore plus voisines entre elles que les Graminées d'où proviennent les différents lévulosides étudiés ici, une diversité au moins aussi grande de glucides lévogyres. Qu'il me suffise de citer à cet égard l'exemple des Iris, où l'on ne rencontre pas moins de trois lévulosides distincts, parmi lesquels un difructoside, pour deux espèces aussi peu éloignées l'une de l'autre que l'*Iris pseudacorus* et l'*Iris foetidissima* (AUGEM [3]).

Aussi, si l'on ne doit toujours accueillir qu'avec réserve les indications relatives à la spécificité des glucides isolés dans chaque plante, tout au moins ne paraît-il plus possible de confondre désormais des lévulosides qui se montrent aussi distincts que le graminoloside et le triticoloside, quelles que soient d'ailleurs les ressemblances qu'ils paraissent présenter pour certaines de leurs propriétés.

(1) Cf. TANRET [115], CRAMER [47], et l'abondante bibliographie de ce dernier.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'ensemble de ces recherches fait ressortir l'importance, aussi bien au point de vue de la Physiologie qu'à celui de la Chimie pure, des lévulosides des Graminées, jusqu'ici à peu près ignorés des auteurs, qui faisaient porter presque exclusivement leur attention sur le saccharose et sur l'amidon, ou confondaient les glucides lévogyres avec des dextrosides, dont on ne rencontre pas trace chez ces plantes.

1^o Leur présence ou leur absence permet de distinguer parmi les Graminées deux groupes physiologiques bien définis :

a. Les **saccharifères**, qui ne forment jamais de lévulosides dans leurs tissus et ne renferment dans leurs divers organes que du saccharose, des sucres réducteurs (glucose et fructose), et éventuellement de l'amidon.

On peut les diviser plus ou moins nettement en *saccharifères strictes*, qui ne contiennent que très peu ou pas du tout d'amidon dans leurs organes caulinaires (Maïs, Canne à sucre, Sorgho sucré, Riz, Roseau à balais, Bambous...); et *saccharo-amylifères*, dont les organes vivaces sont toujours riches en réserves amylacées (Sorgho d'Alep, *Arundo Donax*, *Brachypodium pinnatum* et *silvaticum*, *Cynodon Dactylon*, *Spartina polystachya*).

b. Les **lévulifères**, caractérisées par la présence de lévulosides, au moins dans quelques-uns de leurs organes, ou à certains stades de leur développement. Le saccharose et les sucres réducteurs s'y rencontrent d'ailleurs partout; mais l'amidon ne se forme que dans le grain, où il peut coexister avec les lévulosides, dont la présence est souvent transitoire.

C'est dans ce groupe que viennent se ranger la plupart des espèces analysées dans le présent travail. C'est aussi aux lévulifères qu'appartiennent les principales Céréales de nos pays : Blé, Seigle, Orge, Avoine.

Pour subdiviser ce groupe, c'est sur les différences de nature des lévulosides qu'il faudrait se baser, ce qui exigerait un recensement complet et une étude comparative de tous les principes lévogyres rencontrés chez les diverses espèces, alors qu'on n'en a isolé jusqu'ici qu'un assez petit nombre.

On peut, néanmoins, distinguer provisoirement, d'après l'action de la sucrase :

D'une part, les espèces à lévulosides *hydrolysables par la sucrase* (appartenant notamment aux genres *Baldingera*, *Phleum*, *Alopecurus*, *Agrostis*, *Calamagrostis*, *Psamma*, *Arrhenatherum*, *Trisetum*, *Dactylis*, *Bromus*, *Festuca*) ;

D'autre part, celles dont les principes lévogyres *ne sont pas hydrolysables par la sucrase* (notamment les *Agropyrum*, *Hordeum* et, probablement, *Lolium*).

2° La *distribution systématique et géographique* des espèces rattachées à ces deux groupes peut se résumer de la façon suivante :

Les saccharifères se rencontrent dans des sections très diverses de la classification, et sous les climats les plus variés ; mais elles paraissent surtout fréquentes dans les sous-familles dont la plupart des représentants sont adaptés plus spécialement aux régions chaudes du globe (Maydées, Andropogonées, Panicées, Oryzées, Bambusées).

Quant aux lévulifères, ce n'est que dans un groupe restreint de sous-familles (Phalaridées, Agrostidées, Avénées, Festucées, Hordéées), qui comprennent d'ailleurs presque toutes les espèces croissant spontanément dans nos régions, qu'on en a observé jusqu'ici. Mais, comme elles y sont très fréquentes, il s'ensuit que ce type paraît être de beaucoup le plus répandu parmi les Graminées de notre Flore (les trois quarts des espèces examinées appartiennent au groupe des lévulifères).¹

3° En ce qui concerne la distribution et les variations du contingent glucidique dans les divers organes, on peut noter les principales remarques suivantes :

a. Le *limbe des feuilles* ne renferme ordinairement que du

saccharose et des sucres réducteurs (glucose et fructose en proportions variables), le saccharose étant toujours prédominant et paraissant, par conséquent, représenter chez les Graminées, comme on l'a constaté par ailleurs chez beaucoup d'autres plantes, le premier produit de la photosynthèse.

L'amidon, en dehors des stomates, où sa présence, en petites quantités, est habituelle chez toutes les espèces, se montre rarement dans les limbes foliaires des Graminées ; on peut en rencontrer cependant chez certaines espèces, appartenant au groupe des saccharo-amylifères.

Quant aux lévulosides, on n'en a jamais observé dans le limbe des feuilles, chez les Graminées.

b. La *gaine des feuilles* diffère du limbe par son contingent glucidique, où l'on rencontre, à côté d'une plus forte proportion de sucres réducteurs, des glucides condensés (que l'on a vu être rares ou constamment absents dans le limbe) : amidon chez les saccharifères, surtout dans la région des nœuds ; lévulosides chez les lévulifères.

c. La *tige*, ou chaume, toujours annuelle chez les Graminées herbacées, même si la souche est vivace, joue le rôle, à sa base et surtout chez les lévulifères, de lieu d'accumulation temporaire des glucides, qui s'y entreposent à la période la plus active de la photosynthèse, pour émigrer ensuite vers l'inflorescence et affluer dans les grains, où ils sont activement transformés en amidon, tandis que la paille se vide de la presque totalité de ses glucides.

Les glucides emmagasinés à la base des tiges, chez les lévulifères, sont constitués principalement par les lévulosides ; dans la région moyenne, le saccharose et les sucres réducteurs augmentent en proportion relative, tandis que le contingent glucidique total diminue ; à la partie supérieure, qui supporte immédiatement l'axe de l'inflorescence, le total des glucides est encore moins élevé, tandis qu'en proportion relative ce sont les sucres réducteurs et le saccharose qui dominent. Ce n'est donc qu'en se transformant en glucides à plus faible poids moléculaire, comme le saccharose ou les hexoses, que les polyoses lévogyres accumulés à la base des tiges peuvent émigrer vers le sommet ; les lévulosides des

grains devront donc être élaborés sur place, par la transformation inverse.

d. La discontinuité morphologique de la tige, marquée par les *nœuds*, qui correspondent au point d'attache de chaque feuille, se traduit également, au point de vue du contingent glucidique, par des différences entre les nœuds et les entre-nœuds, surtout notables dans la région supérieure du chaume, où la cicatrice foliaire est surmontée d'un renflement de la gaine, en dessous duquel la tige est molle et comme étiolée.

Par rapport aux entre-nœuds immédiatement voisins, les *nœuds* se font toujours remarquer par un contingent glucidique sensiblement plus faible, quelles que soient les espèces ou les régions du chaume examinées. En même temps, et plus spécialement à la partie supérieure des tiges, chez les *lévulifères*, la proportion relative du saccharose devient plus élevée, tandis que celle des lévulosides s'abaisse, lorsqu'on passe d'un entre-nœud au nœud correspondant.

e. Dans les *organes vivaces*, s'accroissent les réserves hivernales, parfois très abondantes, et constituées par les mêmes glucides que ceux qu'on rencontre à la base des tiges.

C'est à l'arrière-saison, lorsque les chaumes se dessèchent après avoir porté fruit, que les organes vivaces s'enrichissent le plus fortement en glucides, sauf dans certains cas (*Fromental*), où la souche persistante est peu développée, et présente en même temps que la base des tiges le maximum de son contingent glucidique.

Chez les *lévulifères*, ce sont, comme à la base des chaumes, les lévulosides qui dominent dans le contingent glucidique ; ils peuvent atteindre, chez certaines plantes (*Chiendent rampant*, *Avoine à chapelets* et surtout *Agrostis alba*), des concentrations comparables à celle du saccharose dans la *Betterave* ou dans la *Canne à sucre*, quoique avec un rendement matériel évidemment bien moindre, à cause des faibles dimensions des organes en question.

f. Les *diastases* contenues dans les tissus des organes vivaces peuvent hydrolyser les lévulosides, ordinairement avec une vitesse moindre que pour le saccharose (*Avoine à chapelets*). Cette hydrolyse spontanée est fort lente ; on l'accélère nota-

blement, pour les extraits provenant de cette plante, par l'addition d'une quantité convenable de sucrase de Levure, qui peut d'ailleurs agir aussi bien seule, si la diastase propre a été éliminée par l'ébullition ou par la défécation.

On peut ainsi se rendre compte que, chez un certain nombre d'espèces lévulifères, la sucrase hydrolyse successivement le saccharose et les lévulosides, avec une vitesse moindre et un indice de réduction plus élevé pour ces derniers (par exemple : Avoine à chapelets, Fromental, Bromes...).

Mais chez d'autres espèces (Chiendent rampant, Orge bulbeuse), le saccharose seul est hydrolysé par la sucrase, et les lévulosides résistent entièrement à son action. C'est cette particularité, comme on l'a vu plus haut, qui peut permettre de distinguer en deux sous-groupes l'ensemble des lévulifères.

g. Les glucides des *grains*, à maturité, consistent, comme on sait, principalement en amidon, toujours très abondant dans l'albumen des Graminées. Mais on y trouve aussi un faible contingent glucidique soluble, habituellement dosé, dans les analyses de farines, sous le nom de « dextrine », bien qu'en réalité les dextrosides soient complètement absents du contingent glucidique des grains.

Les glucides solubles des grains sont de nature variable suivant les espèces auxquelles on s'adresse. Chez les saccharifères, ils consistent uniquement en hexoses (glucose et fructose) et en saccharose. Chez les lévulifères, il vient s'ajouter à ceux-ci des lévulosides, qui sont toujours présents au début du développement, mais peuvent disparaître à maturité chez certaines espèces (Avoine, *Baldingera*...).

Un cas particulier est présenté par les Bromes, dont les grains ne passent pas, au début de leur développement, par la phase « laiteuse », habituelle chez les Graminées, mais restent longtemps cornés, riches en lévulosides et dépourvus d'amidon, presque jusqu'à ce qu'ils aient atteint leur taille définitive.

4^o Quelques lévulosides ont été isolés et préparés à l'état pur, pour être étudiés comparativement, afin de chercher à savoir s'ils doivent être assimilés indifféremment à un « prin-

cipe lévogyre fondamental », ou s'il faut reconnaître au contraire parmi eux l'existence de diverses espèces chimiques distinctes.

Le *mode de préparation* est basé sur la précipitation en milieu aqueux, à l'état de complexe barytique, et la libération ultérieure du glucide par addition ménagée d'acide sulfurique ; finalement, le lévuloside est précipité par affusion d'alcool fort et desséché à l'étuve à $+ 110^{\circ}$.

Les lévulosides ainsi préparés ont été : le graminoloside (1) de l'Avoine à Chapelets ; le triticoloside (1) du Chiendent rampant ; le phléoloside (1) de *Phleum pratense* ; les lévulosides de *Psamma arenaria*, d'*Hordeum bulbosum* et d'*Agrostis alba*.

L'étude comparative a porté sur les principaux caractères habituellement utilisés pour différencier entre eux les glucides : pouvoir rotatoire, point de fusion, solubilité, viscosité, hygroscopicité, poids moléculaire cryométrique ; sur les conditions et les résultats de l'hydrolyse par les acides, et sur la sensibilité des divers lévulosides à l'action hydrolysante de la sucrase de Levure.

On peut tirer de cet ensemble de comparaisons les conclusions suivantes :

a. Deux au moins des lévulosides étudiés paraissent devoir être considérés comme des espèces chimiques distinctes :

D'une part, le **graminoloside**, caractérisé, par rapport au triticoloside, par les propriétés suivantes : pouvoir rotatoire moindre, en valeur absolue ($[\alpha_d] = -43^{\circ}$), solubilité (sol. aq. = 85 p. 100 à $+ 15^{\circ}$) et hygroscopicité moins fortes, viscosité plus grande, *hydrolyse complète par la sucrase* ;

D'autre part, le **triticoloside**, qui se distingue du précédent par son pouvoir rotatoire plus élevé, en valeur absolue ($[\alpha]_D = -48^{\circ},5$), son extrême solubilité (sol. aq. = ∞), à laquelle correspond une viscosité moindre que celle du graminoloside, son hygroscopicité très grande, qui rend la dessiccation difficile, à cause de l'altérabilité du produit par la

(1) Lire, au lieu de ces noms, partout où on les rencontrera, *graminoholoside*, *triticoloholoside*, *phléoholoside*, plus conformes à la nouvelle Nomenclature.

chaleur tant qu'il est encore humide ; enfin, sa *résistance absolue à l'action de la sucrase*.

Leurs points de fusion sont presque identiques ($+ 200^{\circ}$) ; quant à leurs poids moléculaires, ils paraissent assez comparables (environ 1 300), autant du moins que permet d'en juger la méthode cryométrique, qui est d'une application peu sûre lorsqu'il s'agit de glucides aussi condensés.

Mais l'action de la sucrase, qui hydrolyse entièrement le graminoloside et respecte le triticoloside, semble indiquer entre les deux substances l'existence d'une **différence de structure**, justifiant leur séparation, encore plus nettement que les divergences de leurs propriétés physiques.

b. Parmi les autres lévulosides, on peut distinguer ceux qui se rapprochent du graminoloside et ceux qui paraissent analogues au triticoloside.

A la première catégorie se rattachent le phléoloside, le lévuloside de *Psamma arenaria* et celui d'*Agrostis alba*, qui présentent le même aspect et les mêmes propriétés relativement peu hygroscopiques que le graminoloside, et se laissent, comme lui, *entièrement hydrolyser par la sucrase*.

Le phléoloside et le lévuloside de *Psamma arenaria* semblent cependant différer du graminoloside par leur pouvoir rotatoire plus élevé, en valeur absolue ($[\alpha]_D = - 49^{\circ}$ environ), et leur solubilité assez faible (sol. aq. = 3 p. 100 environ, à $+ 15^{\circ}$), qui devraient peut-être les faire classer au moins comme une variété distincte de ce type principal.

Quant au lévuloside d'*Hordeum bulbosum*, c'est avec le triticoloside qu'il convient de le ranger, à cause des ressemblances suivantes : solubilité extrême et très grande hygroscopicité ; *inaltérabilité en présence de la sucrase* ; malgré certaines différences apparentes avec celui-ci en ce qui concerne la valeur du pouvoir rotatoire et celle du poids moléculaire, qui n'ont, d'ailleurs, pu être déterminées avec une complète certitude à cause des impuretés.

c. Traités comparativement par l'acide chlorhydrique et l'acide acétique, à diverses concentrations, le graminoloside et le triticoloside ne présentent pas de différences entre eux en ce qui concerne leurs conditions d'hydrolyse.

Tous deux sont caractérisés par une très grande *sensibilité à l'action hydrolysante des acides*, comparable à celle du saccharose. Il suffit d'un séjour de cinq minutes, au bain-marie bouillant, en présence d'acide chlorhydrique à 0gr,005 p. 100 $\left(\frac{N}{700}\right)$, pour hydrolyser une solution à 3 ou 4 p. 100 de graminoside très purifié.

Dans les conditions habituelles de purification, qui obligent à employer des doses un peu plus élevées d'acide, on se contentera d'une ébullition de dix minutes, avec de l'acide centinormal, au lieu des bien plus fortes concentrations en acide prescrites autrefois par les auteurs.

Quant à la *vitesse d'hydrolyse* sous l'action des mêmes acides, elle se montre identique pour les deux glucides. Il faut moins d'une heure, à $+ 80^{\circ}$, pour saccharifier entièrement une solution à 1 p. 100 environ de graminoside ou de triticoloside, en présence d'acide chlorhydrique à 0gr,05 p. 100 $\left(\frac{N}{70}\right)$, ou d'acide acétique normal.

d. Le *rendement pondéral de l'hydrolyse* des deux lévulosides, au lieu d'être égal à 100, selon la formule théorique : $C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6$, ne paraît pas, en réalité, différer sensiblement de l'unité, comme si la réaction d'hydrolyse s'accomplissait sans augmentation de poids.

On s'en rend compte par la comparaison directe, avec les solutions de glucides hydrolysés, de solutions de fructose de même concentration que les lévulosides avant hydrolyse. Le pouvoir réducteur et le pouvoir rotatoire, calculés aussi bien d'après les résultats des dosages que d'après la concentration initiale des liqueurs en lévulosides, sont toujours identiques à ceux des solutions correspondantes de fructose.

Ces constatations ne sauraient évidemment suffire, à elles seules, à obliger à abandonner la formule traditionnelle $(C^6H^{10}O^5)^n$; encore moins pourraient-elles indiquer par quoi il conviendrait de la remplacer (il faudrait supposer la présence, dans le lévuloside même, d'une molécule H^2O associée à chaque groupe $C^6H^{10}O^5$).

Mais elles prennent un intérêt particulier, du fait que

l'inuline et d'autres lévulosides de provenances diverses donnent aussi lieu aux mêmes remarques ; et que, d'autre part, contrairement aux hypothèses basées sur la formule et le rendement théoriques, elles amènent à conclure à l'*identité des produits d'hydrolyse avec le fructose*, résultat confirmé par l'étude chimique de ces derniers.

e. L'étude des *produits d'hydrolyse* du graminoloside et du triticoloside, par les méthodes d'oxydation, au brome et à l'iode, montre, en effet, qu'ils ne contiennent aucune trace appréciable de glucose.

Ces glucides sont donc, l'un et l'autre, des **fructoholosités** ; il n'apparaît, à cet égard, aucune différence décelable entre eux.

f. Dans ces conditions, l'*action de la sucrase*, qui hydrolyse le graminoloside et non le triticoloside, alors que tous les deux renferment uniquement du fructose dans leur molécule, pose un problème assez important au point de vue général.

Il faut, en effet, admettre pour l'expliquer :

Ou bien que les préparations diastasiques de Levure (dont l'action est identique, qu'elles soient obtenues par la méthode de l'autolyse ou par celle de la précipitation à l'aide de l'alcool fort) contiennent, à côté de la saccharase, une *lévulosidase*, agissant sur le graminoloside et non sur le triticoloside ;

Ou bien que la sucrase, contrairement aux idées ordinairement admises sur sa spécificité à l'égard de la liaison glucose-fructose telle qu'elle existe dans le saccharose, serait capable d'hydrolyser aussi certains lévulosides ne possédant que des liaisons *fructose-fructose*, comme le graminoloside.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ACTON (E. H.). — The Assimilation of Carbon by Green Plants from certain Organic Compounds (*Proc. of the Roy. Soc.*, 1890, **46**, 118-121).
2. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (*Official and Tentative Methods of Analysis*, Washington, 1920. Cité d'après MILLER[82]).
3. AUGEM (A.). — Les glucides des Iris (Nature, genèse et transformations) (*Rev. gén. Bot.*, 1928, **40**, 456, et *C. R. Ac. Sc.*, 1927, **185**, 475).
4. BEILSTEIN, PRAGER und JACOBSON. — *Handbuch der organischen Chemie*, Berlin, Springer, 1918.
5. BELVAL (H.). — La genèse de l'amidon dans les céréales (*Rev. gén. Bot.*, 1924, **36**, 308, et *C. R. Ac. Sc.*, 1922, **175**, 1441, et 1923, **177**, 343).
6. — La genèse de l'amidon dans les Céréales, les glucides des feuilles et des tiges du riz (*C. R. Ac. Sc.*, 1928, **186**, 781).
7. BERTHELOT (D.) et TRANNOY (R.). — Sur la teneur en sucre du Sorgho aux divers stades de sa végétation (*C. R. Ac. Sc.*, 1918, **166**, 827).
8. — — Sur l'évolution des principes sucrés du Sorgho et l'influence de la castration (*C. R. Ac. Sc.*, 1918, **166**, 907).
9. BERTRAND (G.) et LABARRE (J.). — Sur l'acétolyse de la mannocellulose : obtention de deux nouveaux sucres, un tétramannoholoside et un pentamannoholoside (*Bull. Soc. Chim.*, 1928 [4], **43**, 311).
10. — et THOMAS (P.). — *Guide pour les manipulations de Chimie biologique*, 3^e édit., Paris. Dunod, 1919.
11. BÖHM (J.). — Ueber Stärkebildung aus Zucker (*Bot. Zeit.*, 1883, **41**, 33-49).
12. BOUGAULT (J.). — Nouvelle méthode de dosage des sucres aldéhydiques (*C. R. Ac. Sc.*, 1917, **164**, 1008).
13. BOURQUELOT (EM.). — Recherches, dans les végétaux, du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine (*C. R. Ac. Sc.*, 1904, **133**, 690).
14. — Sur la recherche, dans les végétaux, des glucosides hydrolysables par l'émulsine (*Journ. Pharm. et Chim.*, 1906 [6], **23**, 369).
15. — et BRIDEL (MARC.). — Action de l'invertine sur les polysaccharides dérivés du lévulose (*C. R. Ac. Sc.*, 1911, **152**, 1060).
16. — — Synthèse de glucosides d'alcools à l'aide de l'émulsine (*Journ. Pharm. et Chim.*, 1912 [7], **6**, 164).
17. — — Recherche et caractérisation du glucose par un procédé biochimique nouveau (*C. R. Ac. Sc.*, 1920, **170**, 631).

18. BOURQUELOT (ÉM.) et BRIDEL (MARC). — Application de la méthode biochimique de recherche du glucose à l'étude des produits de l'hydrolyse fermentaire de l'inuline (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1921, **3**, 217-225, et *C. R. Ac. Sc.*, 1921, **172**, 946).
19. BRIDEL (MARC). — Réflexions sur les diastases et leur spécificité (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, **8**, 170).
20. — La réforme de la nomenclature de chimie biologique. État de la question à la fin de 1926 (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, **8**, 1211-1216).
21. — et AAGAARD (TH.). — Recherches sur l'hydrolyse diastasique du mélézitose et du turanose (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1927, **9**, 884-907).
22. BROWN (H. T.) and MORRIS (G. H.). — A contribution to the Chemistry and Physiology of Foliage Leaves (*Journ. of Chem. Soc.*, 1893, **63**, 604-677).
23. CALVINO (EVA M.). — *Staz. sper. agrar. Ital.*, 1921, **54**, 345. Cité d'après *Chem. Abstr.*, 1924, **18**, 100.
24. CHAUDUN (M^{lle} A.). — Recherches physico-chimiques sur l'inversion diastasique du saccharose (*Ann. Chim.*, 1920 [9], **13**, 301).
25. CHEVASTELON (R.). — Contribution à l'étude des hydrates de carbone. Étude chimique et physiologique de ceux contenus dans l'Ail, l'Échalote, l'Oignon (*Th. doct. ès sc.*, Paris, 1894).
26. COLIN (H.). — Le saccharose dans la Betterave. Formation et disparition (*Rev. gén. Bot.*, 1916, **28**, 289, 321, 368).
27. — Préparation facile d'une solution de sucrase très active (*Bull. Assoc. Chimist. Sucr. et Distill.*, 1917, **35**, 85).
28. — Utilisation du glucose et du lévulose par les plantes supérieures (*C. R. Ac. Sc.*, 1919, **168**, 697).
29. — L'inuline chez les végétaux. Genèse et transformation (*Rev. gén. Bot.*, 1919, **31**, 75, et *C. R. Ac. Sc.*, 1918, **166**, 224).
30. — Action de la sucrase sur les satellites de l'inuline (*Bull. Soc. chim. biol.*, 1920, **2**, 157-159).
31. — Tables pour le dosage du saccharose par [double polarisation avant et après inversion diastasique (*Bull. Assoc. Chimist. Sucr. et Distill.*, 1922, **39**, 258).
32. — Dosage du lévulose en présence de glucose. Exposé critique des méthodes (*Bull. Assoc. Chimist. Sucr. et Distill.*, 1923, **40**, 397).
33. — Améliorations éventuelles dans l'industrie du sucre de Betterave (*Sucrerie Beige*, 1926-1927, **46**, 449-473).
- 33a. — La genèse des hydrates de carbone chez les végétaux (*Rev. des Quest. scientif.*, 1926 [4], **10**, 277-304).
34. — Remarques sur le dosage de l'amidon par voie diastasique (*Bull. Ass. Chimist. Sucr. et Distill.*, 1928-1929, **46**, 177).
35. — et BELVAL (H.). — Titre acidimétrique et pouvoir hydrolysant (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1922, **4**, 165).
36. — — Sur les prétendues dextrines de réserve des Monocotylédones (*C. R. Ac. Sc.*, 1923, **176**, 1493).
37. — et CHAUDUN (M^{lle} A.). — Le pH des milieux sucrés et leur pouvoir d'inversion (*Bull. Assoc. Chimist. Sucr. et Distill.*, 1927-1928, **45**, 626-642).

38. COLIN (H.) et DE CUGNAC (A.). — Les divers types de Graminées d'après la nature de leurs réserves hydrocarbonées (*C. R. Ac. Sc.*, 1926, **182**, 1637).
39. — — Les lévulosanes des Graminées : graminine et triticine (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, **8**, 621-630).
40. — — Les hydrates de carbone des Graminées (*Bull. Soc. Bot.*, 1926, **73**, 947-954).
- 40a. — et ESTIENNE (V.). — Utilisation des lévulosanes par les organismes (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, **6**, 431-435).
41. — et FRANQUET (R.). — La genèse de l'amidon dans la Pomme de terre (*Bull. Soc. bot.*, 1927, **74**, 451-458).
42. — et LIÉVIN (O.). — Dosage des sucres aldéhydiques par l'iode en milieu alcalin (*Bull. Soc. Chim.*, 1918 [4], **23**, 403-405).
43. — et NEYRON DE MÉONS (CH.). — Sur l'inuline d'Asphodèle (*C. R. Ac. Sc.*, 1927, **185**, 1604).
44. — et RIPPOL (M^{lle} E.). — Action des hydracides, acides chlorhydrique et bromhydrique, sur les glucides (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1927, **9**, 928).
45. COLLIER (P.). — Report of the Botanist and Chemist on Grasses and Forage Plants (*Annual Report Comm. Agric.*, 1878, 157-194).
46. COMBES (R.). — *La vie de la Cellule végétale*, Paris, Colin, 1927.
47. CRAMER (M.). — *Les sucres et leurs dérivés*, Paris, Doin, 1927.
48. CZAPEK (F.). — *Biochemie der Pflanzen*, 2^e édition, Iéna, 1913.
49. DAVIS (W. A.), DAISH (A. J.) and SAWYER (G. C.). — Studies of the Formation and Translocation of Carbohydrates in Plants. I. The Carbohydrates of the Mangold Leaf (*Journal of Agric. Sc.*, **7**, 255. Cf. suivantes).
50. — — — II. The Dextrose-Laevulose Ratio in the Mangold (*Journal of Agric. Sc.*, **7**, 327. Cf. suivantes).
51. — — — III. The Carbohydrates of the Leaf and Leaf Stalks of the Potato, the Mechanism of the Degradation of the Starch in the Leaf (*Journ. of Agric. Sc.*, **7**, 352. Ces trois citations d'après MILLER [82]).
52. DEERR (NOEL). — *Sugar and the Sugar Cane*, Manchester, 1905.
53. DEHÉRAIN (P.-P.) et DUPONT (C.). — Sur l'origine de l'amidon du grain de Blé (*C. R. Ac. Sc.*, 1901, **133**, 774).
54. DENIGÈS (F.). — *Précis de Chimie analytique*, Paris, Maloine, 1920.
55. EKSTRAND (A. G.) und JOHANSON (C. J.). — Zur Kenntniss der Kohlehydrate (*Ber. chem. Ges.*, 1887, **20**, 3310-3317).
56. — — Zur Kenntniss der Kohlehydrate, 2^e Mittl. (*Ber. chem. Ges.*, 1888, **21**, 594-597).
57. — und MAUZELIUS (R.). — Ueber die Moleculargrösse einiger dem Inulin verwandter Kohlenhydrate (*Chem. Zeit.*, 1889, **13**, 1302, 1337).
58. ENGLER (A.) und PRANTL (K.). — *Die natürlichen Pflanzenfamilien.* — HACKEL : *Gramineæ*, t. II, **2**, 1-97, Leipzig, 1889.
59. ESTIENNE (V.). — Utilisation des lévulosanes par les organismes (*Journ. Pharm. Belg.*, 1924, **6**, 305-308).
60. FENTON (H. J. H.) and GOSTLING (Miss M.). — The Action of Hydrogen Bromide on Carbohydrates (*Journ. of Chem. Soc.*, 1898, **73**, 554, et 1901, **79**, 361).

61. FISCHER (EMIL). — *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente* (1884-1908), Berlin, Springer, 1909.
62. FLÜCKIGER (F. A.). — *Pharmakognosie des Pflanzenreiches*, 2^e édition, Berlin, 1883.
- 62a. GATHERCOAL (E. N.). — Couch Grass versus Bermuda Grass (*Journ. of Amer. Pharm. Assoc.*, 1919, **8**, 26-32).
63. HARLAY (MARCEL). — Le saccharose dans les organes végétatifs souterrains (*Th. Pharm.*, Paris, 1905).
- 63a. — Le sucre de Canne dans quelques racines officinales (*Journ. Pharm. et Chim.*, 1905 [6], **21**, 49-55).
64. HARLAY (VICTOR). — De l'hydrate de carbone de réserve dans les tubercules de l'Avoine à chapelets (*Journ. Pharm. et Chim.*, 1901 [6], **13**, 353-361).
- 64a. — Même titre (*C. R. Ac. Sc.*, 1901, **132**, 423).
65. HÉBERT. — Étude sur le développement du Blé, et en particulier sur la formation de l'amidon dans le grain (*Ann. Agron.*, 1891, **17**, 97-115).
- 65a. HECKEL (ED.). — De l'influence de la castration mâle, femelle et totale sur la formation du sucre dans les tiges du Maïs et du Sorgho sucré (*C. R. Ac. Sc.*, 1912, **155**, 686).
66. ISSOGGIO (G.). — *Ann. accad. agr. Torino*, 1921, **64**, 102. Cité d'après *Chem. Abstr.*, 1926, **20**, 2184.
67. ISTRATI (C.) et ETTINGER (G.). — Sur le sucre réducteur et inversible des tiges de Maïs (*C. R. Ac. Sc.*, 1899, **128**, 1040 et 1115).
- 67a. JESSEN-HANSEN. — Studien über die in Roggen, Gerste und Weizen in verschiedenen Entwicklungsstadien auftretenden Kohlehydrate (*Biedermanns Centralbl. agrik. Chem.*, 1897, **26**, 630-636).
68. KELLER (H.). — Ueber die Kohlenhydrate der Monokotyledonen, insbesondere Irisin, Sinistrin und Triticin; Nachweis der Identität von Irisin und Triticin (*Dissert.*, Münster i. W., 1894).
69. KILIANI (H.). — Ueber Inulin (*Lieb. Ann.*, 1880, **205**, 145-190).
70. LAURENT (EM.). — Recherches expérimentales sur la formation d'amidon dans les plantes aux dépens de solutions organiques (*Bull. Soc. Roy. de Bot. de Belg.*, 1887, **26** [1^{re} part.], 243-270).
71. LAURENT (J.). — Recherches sur la nutrition carbonée des plantes vertes à l'aide de matières organiques (*Rev. gén. Bot.*, 1904, **16**, 14).
72. LECLERC DU SABLON. — Recherches sur les réserves hydrocarbonées des bulbes et des tubercules (*Rev. gén. Bot.*, 1898, **10**, 353).
73. — Sur la dextrine considérée comme matière de réserve (*C. R. Ac. Sc.*, 1899, **128**, 944).
74. LINDET (L.). — Sur le pouvoir électif des cellules végétales vis-à-vis du dextrose et du lévulose (*Bull. Soc. Chim.*, 1911 [4], **9**, 425).
75. VON LIPPMANN (E. O.). — Rohrzucker im Schilfrohr (*Ber. chem. Ges.*, 1921, **54**, 3113).
76. LLOYD (JOHN URI). — *Origin and History of all the Pharmacopeial Vegetable Drugs*, Cincinnati, Caxton Press, 1921.
77. LOBRY DE BRUYN et VAN EKENSTEIN. — *Rev. Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1895, **14**, 203. Cité d'après CRAMER [47].

78. LUDWIG (H.) und MÜLLER (H.). — Ueber die Bestandtheile der Queckenwurzeln (Graswurzeln, Rad. Graminis, den Rhizomen von *Triticum repens* L.) (*Arch. der Pharm.*, 1872 [2], **150**, 132-147).
79. MAQUENNE (L.). — *Les Sucres et leurs principaux dérivés*, Paris, Gauthier-Villars, 1900.
80. — *Précis de physiologie végétale*, Paris, Payot, 1922.
81. MEYER (ARTHUR). — Ueber die Assimilationsproducte der Laubblätter angiospermer Pflanzen (*Bot. Zeit.*, 1885, **43**, 417).
82. MILLER (E. C.). — Daily Variation of the Carbohydrates in the Leaves of Corn and the Sorghums (*Journ. of Agric. Research*, 1924, **27**, 785-808).
- 82^a. MIYAKE (S.). — *Journ. of Biochem. (Jap.)*, 1924, **3**, 169. Cité d'après *Chem. Abstr.*, 1924, **18**, 1847.
83. MOLLIARD (MARIN). — Action morphogénique de quelques substances organiques sur les végétaux supérieurs (*Rev. gén. Bot.*, 1907, **19**, 241).
84. — Influence de certaines conditions sur la consommation comparée du glucose et du lévulose par le *Sterigmatocystis nigra* à partir du saccharose (*C. R. Ac. Sc.*, 1918, **167**, 1043).
85. — *Nutrition de la Plante*. II. *Formation des substances ternaires* (Paris, Doin, 1921).
86. — *III. Utilisation des substances ternaires*, Paris, Doin, 1923.
87. MONDINO (ALPHONSINA). — *Atti accad. Sc. Torino*, 1919, **54**, 783. Cité d'après *Chem. Abstr.*, 1921, **15**, 3661.
88. MÜLLER (H.). — Ueber den Graswurzelzucker und über das Triticin, ein neues Kohlenhydrat im Rhizom von *Triticum repens* L. (*Arch. der Pharm.*, 1873 [3], **2**, 500-510, et **3**, 1-18).
89. MÜNTZ (A.). — Maturation des graines (*Ann. des Sc. nat., Bot.*, 1886 [7], **3**, 45).
90. PANTANELLI (E.). — *Staz. sper. agrar. Ital.*, 1919, **52**, 405. Cité d'après *Chem. Abstr.*, 1921, **15**, 906.
91. PARKIN (JOHN). — The Carbohydrates of the Foliage Leaf of the Snow-drop (*Galanthus nivalis* L.), and their Bearing on the First Sugar of Photosynthesis (*Biochem. Journ.*, 1912, **6**, 1-47).
92. PERROT (E.) et TASSILY (E.). — Étude chimique d'une Graminée saccharifère, le « Bourgou » (*Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], **3**, 740).
93. PLAUCHUD. — Étude sur le Chiendent (*Triticum repens*) (*Journ. Pharm. et Chim.*, 1877 [4], **25**, 389-393).
94. POPP (O.). — Ueber die Synanthrose, ein neues Kohlehydrat der Synanthereen (*Lieb. Ann.*, 1870, **156**, 181-190).
95. PRINSEN-GEERLIGS (H. C.). — Les matières réductrices de la Canne à sucre (*Bull. Assoc. Chimist. Sucre et Distill.*, 1896-1897, **14**, 497-504).
96. — *Cane Sugar and its Manufacture*, Manchester, 1909.
97. RAVAZ (L.). — Sur un procédé de destruction du Chiendent (*Agropyron repens*) dans les champs de Vignes (*Ann. Serv. des Épiphyties*, 1912, **1**, 421).
98. REIDEMEISTER (A. W. VON). — Ein Beitrag zur Kenntniss des Levulins, Triticins und Sinistrins (*Dissert. Dorpat*, 1880, d'après *Just. Bot. Jahresber.*, 1880, **8** [1^{re} part.], 438).

99. SABALITSCHKA (TH.). — Ueber das Rhizom von *Phragmites communis* Trin., insbesondere über seinen Zuckergehalt (*Arch. der Pharm.*, 1921, **259**, 102).
100. — Der wirkliche Zuckergehalt des Rhizoms von Schilfrohr und Rohrkolben (*Chem. Zeit.*, 1923, **47**, 80).
101. SAILLARD (E.). — *Betterave et Sucrerie de Betterave*, 2 vol., 3^e édition, Paris, Baillière, 1923.
102. SAPOSCHNIKOFF. — Die Stärkebildung aus Zucker in den Laubblättern (*Ber. bot. Ges.*, 1889, **7**, 258).
103. SCHELLENBERG (H. C.). — Ueber die Bestockungsverhältnisse von *Molinia caerulea* Mönch. (*Bull. Soc. Bot. Suisse*, 1897, **7**, 69-81).
104. SCHIMPER (A. F. W.). — Ueber Bildung und Wanderung der Kohlehydrate in den Laubblättern (*Bot. Zeit.*, 1885, **43**, 737).
105. SCHULZE (E.). — Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate die sie ihn begleiten (*Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1899, **27**, 267-291).
106. — und CASTORO (N.). — Beiträge zur Kenntniss der Hemicellulosen (*Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1903, **39**, 318-328).
107. — und FRANKFURT (S.). — Ueber krystallisirtes Lävulin (*Ber. chem. Ges.*, 1894, **27**, 65).
108. — — Ueber β -Lävulin (*Ber. chem. Ges.*, 1894, **27**, 3525).
109. — — Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers, etc. (*Zeitschr. für physiol. Chem.*, 1895, **20**, 511-555).
110. SHERWOOD (S. F.). — Starch in Sorghum Juice (*Journ. of Ind. Eng. Chem.*, 1923, **15**, 727).
111. SIDERSKY (D.). — *La fabrication du sucre*, Paris, Doin, 1913.
112. SORNAY (P. DE). — *La Canne à sucre à l'île Maurice*, Paris, 1920.
113. TANRET (CH.). — Sur la lévulosine, nouveau principe immédiat des Céréales (*C. R. Ac. Sc.*, 1891, **112**, 293, et *Bull. Soc. Chim.*, 1891 [3], **5**, 724).
114. — Sur les hydrates de carbone du Topinambour (*Bull. Soc. Chim.*, 1893, [3], **9**, 622-629).
115. — Sur la pluralité des amidons (*C. R. Ac. Sc.*, 1914, **158**, 1353).
116. TANRET (GEORGES). — Sur deux nouveaux hydrates de carbone retirés de l'Asperge (*C. R. Ac. Sc.*, 1909, **149**, 48).
117. TOLLENS (B.). Traduction française BOURGEOIS (L.). — *Les hydrates de carbone*, Paris, Dunod, 1896.
118. VER HULST (J. H.), PETERSON (W. H.) and FRED (E. B.). — Distribution of Pentosans in the Corn Plant at Various Stages of Growth (*Journ. of Agric. Research*, 1923, **23**, 655-677).
119. VILLE (G.) et JOULIE. — Sur une nouvelle matière hydrocarbonée contenue dans les tubercules du Topinambour (*Monit. sc. Quesneville*, 1866, **8**, 836-839).
120. VILMORIN (PH.-L.) et LEVALLOIS (F.). — Sur l'hydrolyse des lévulosanes et son application à l'analyse végétale (*Bull. Soc. Chim.*, 1913 [4], **13**, 684 et 1060).
121. WALLACH (O.). — Ueber Irisin (*Ber. chem. Ges.*, 1888, **21**, 396).
122. WEHMER (C.). — *Die Pflanzenstoffe*, Iéna, G. Fischer, 1911.

123. WILLAMAN (J. J.). — *Zeitschr. Ver. deutsch. Zuckerind.*, 1927, 365. Cité d'après *Chem. Abstr.*, 1928, **22**, 1784.
124. — and DAVISON (F. R.). — *Journ. of Ind. Eng. Chem.*, 1924, **16**, 609. Cité d'après *Chem. Abstr.*, 1924, **18**, 2084.
125. WINKLER (H.). — Untersuchungen über die Stärkebildung in den verschiedenartigen Chromatophoren (*Jahrb. für wissensch. Bot.*, 1898, **32**, 525).
126. ZIMMERMANN (A.). — *Beiträge zur Morph. und Physiol. der Pflanzenzelle*, Tübingen, 1893.
127. ZUFALL (C. J.). — The Structure of Bermuda Grass compared with that of Triticum (*Journ. of Amer. Pharm. Assoc.*, 1919, **8**, 472).
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
HISTORIQUE	5
TECHNIQUE	13

CHAPITRE PREMIER.

Groupes de Graminées d'après la nature de leurs glucides	22
--	----

CHAPITRE II.

Distribution et variations du contingent glucidique dans les divers organes.	34
1. Glucides des feuilles.....	35
2. Glucides des tiges.....	41
3. Glucides des organes vivaces.....	52
4. Glucides des grains.....	62

CHAPITRE III.

Étude de quelques lévulosides des Graminées.....	67
I. Mode de préparation des lévulosides.....	71
II. Propriétés physiques des lévulosides.....	76
III. Hydrolyse des lévulosides.....	90
A. Hydrolyse sous l'action des acides.....	90
B. Hydrolyse sous l'action des diastases.....	106
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	113
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	124

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Origine du sucre dans l'organisme animal.

Bordure secondaire du bassin de l'Aquitaine.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 Mars 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

CORBEIL. — IMPRIMERIE CRÉTÉ.

3546-30. — CORBEIL. IMPRIMERIE CRÉTÉ.
